figs not listed

GRUNDRISS
EINER
HISTOCHEMIE
DER
PFLANZLICHEN GENUSSMITTEL.

VON

DR. HANS MOLISCH,
A. Ö. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN GRAZ.

MIT 15 HOLZSCHNITTEN.



JENA,
VERLAG VON GUSTAV FISCHER.
1891.



GRUNDRISS

EINER

HISTOCHEMIE

DER

PFLANZLICHEN GENUSSMITTEL.

VON

DR. HANS MOLISCH,

A. Ö. PROFESSOR AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN GRAZ.

MIT 15 HOLZSCHNITTEN.



JENA,

VERLAG VON GUSTAV FISCHER.

1891.

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Die bisherige Litteratur über die cellulären Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche ist bisher vorwiegend eine einseitig chemische oder eine einseitig anatomische gewesen. Der Chemiker stellte die Zusammensetzung des betreffenden Objectes in toto, soweit ihm dies der gegenwärtige Ausbau der Analyse gestattet, fest, ohne auf den Bau desselben und auf die Vertheilung der gefundenen Stoffe innerhalb der verschiedenen Gewebe Rücksicht zu nehmen. Der Botaniker hingegen legte den Schwerpunkt auf die Histologie seines Untersuchungsmaterials, streifte wohl, wo es möglich war, allgemein verbreitete Stoffe wie Stärke, Gerbstoff etc. nachzuweisen, auch die Chemie der Gewebe, ging aber nicht näher darauf ein. Der Grund zu dieser im Laufe der Zeit sich entwickelnden Arbeitstheilung lag theils in der spezifischen Ausrüstung der Forscher, theils in einem rein praktischen Bedürfnisse. Man wollte und musste vor Allem wissen: woraus besteht das Nahrungs- und Genussmittel und wie vermag man dasselbe unterm Mikroskop zu erkennen? Nachdem nun diese wichtigen Fragen durch eine Reihe von Chemikern und Botanikern so ziemlich gelöst erscheinen, halte ich es für zeitgemäss, auf der geschaffenen Grundlage vorzuschreiten und die Chemie derartiger Objecte mit Rücksicht auf ihre Gewebe und Zellen zu prüfen, namentlich aber die Aufmerksamkeit darauf zu richten, wo denn die sogenannten wirksamen Stoffe der Genussmittel ihren Sitz haben.

Derartige Untersuchungen dürften aus mehrfachen Gründen von Bedeutung sein, unter Anderem deshalb, weil — ganz abgesehen davon, dass hiedurch ein Beitrag zu der noch im Argen liegenden Histochemie der Pflanze überhaupt geschaffen wird — sie dem Chemiker bei der Darstellung gewisser Substanzen willkommene Anhaltspunkte bieten können, die ihm Zeit und Mühe ersparen, und ferner, weil auch dem Mikroskopiker mikrochemische Reactionen an die Hand gegeben werden, die seine auf den anatomischen Befund gestützte Diagnose zu stützen vermögen.

Damit soll keineswegs dem mikrochemischen Verfahren eine grössere Bedeutung zugesprochen werden als etwa dem descriptiv-anatomischen, im Gegentheil, ich bin überzeugt, dass für die Erkennung eines cellulären Pflanzenprodukts der anatomische Bau als die oberste und wichtigste Instanz zu betrachten sei. Nichtsdestoweniger kann es nur von Nutzen sein, wenn sich beide Verfahren zu ergänzen suchen.

Seit langer Zeit machte sich der Mensch gewisse Objecte aus dem Pflanzenreiche zu eigen, die ihm als Nahrungs- und Genussmittel dienen. Auffallenderweise befinden sich unter den letzteren zumeist solche, die sich durch chemisch oder physiologisch interessante Körper auszeichnen. Nahezu alle Genussmittel beanspruchen im Gegensatze zu den Nahrungsmitteln, welche meist allgemein verbreitete Körper bergen, wie Stärke, Fett, Proteïn und deren Histochemie im Wesentlichen bekannt ist, eben ihrer spezifischen chemischen Zusammensetzung wegen unser erhöhtes Interesse.

Producte von solcher für den Haushalt und die Medizin einschneidenden Wichtigkeit, die meist seit uralter Zeit im Gebrauche stehen und allem Anscheine nach noch in ferner Zukunft dem allgemeinen Menschenwohle zu dienen haben werden, sollen nach jeder Richtung hin untersucht und gekannt sein.

Aus den angedeuteten Gründen habe ich es, um eine vorhandene Lücke auszufüllen, versucht, die Histochemie der wichtigsten cellulären Genussmittel aus dem Pflanzenreiche zu studieren. Mit welchen Schwierigkeiten ich hiebei zu kämpfen hatte, geht wohl — und dies möge man bei der Beurtheilung dieses kleinen Werkes wohl bedenken — schon aus der Thatsache hervor, dass ich mich nur auf wenige Vorarbeiten stützen konnte und dass ich in vielen Fällen die passenden Methoden, welche einen sicheren Nachweis gewisser Stoffe direct unterm Mikroskop gestatten, erst selbst auffinden musste.

Trotz vielfacher Bemühungen wollte mir dies nicht immer gelingen und daher bleibt noch manche wichtige Frage ungelöst. Die Vertheilung des Theïns im Theeblatt, der Sitz des Nicotins im Tabakblatte und noch vieles Andere liess sich in Anbetracht der noch ungenügenden Methode derzeit nicht feststellen. Ein Vorwurf kann meiner Schrift nicht daraus erwachsen, da Niemand für den jeweiligen Stand einer Wissenschaft verantwortlich gemacht werden darf. Darum habe ich da, wo die Methode im Stiche liess, dies hervorgehoben, um mich und Andere vor Irrthümern zu bewahren.

Der lebende Organismus besitzt die merkwürdige Fähigkeit, die verschiedenen von ihm erzeugten Stoffe an ganz bestimmten Stellen zu deponieren. Die Localisation der Assimilate gehört zu den interessantesten, keineswegs durch die Osmose erklärbaren Erscheinungen der Lebewesen. Sie erstreckt sich nicht bloss auf die verschiedenen Organe und deren Gewebe, sondern auf die Zelle selbst. Denn schon hier liegt nicht ein gleichmässiges Gemisch verschiedener Substanzen vor, sondern vielen davon ist bereits in dem mikroskopisch kleinen Raume ein bestimmter Platz angewiesen. Sobald die Zelle stirbt, hört die Localisation theilweise oder gänzlich auf, die Substanzen des Zellsaftes und des Protoplasmas durchdringen sich in Folge der geänderten Permeabilität des letzteren gegenseitig, Flüssigkeiten und darin gelöste Substanzen vermögen in die benachbarten Zellen und Gewebe einzutreten und beim Zusammentreffen mit anderen Stoffen zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung zu geben. Daher unterscheidet sich die Histochemie eines lebenden Pflanzentheils oft in wesentlichen Punkten von der des todten. Hiefür ein Beispiel. Die in unseren Gärten allgemein cultivirte Composite, Ageratum mexicanum Sims., enthält, solange sie lebt, kein freies Cumarin, erfriert die Pflanze oder vertrocknet sie, kurz, stirbt sie ab, dann erzeugt sie in ihrem Inneren Cumarin und duftet intensiv danach, während sie

im frischen Zustande nicht eine Spur von einem solchen Duft aufweist[1]). Viele Chemiker pflegen die bei der Analyse der Pflanze vorgefundenen Stoffe ohne weiteres auch der lebenden Pflanze zuzuschreiben — mit welchem Rechte, lehrt der Fall *Ageratum*. In diesen Fehler ist man oft verfallen, und deshalb sei hervorgehoben, dass auch zahlreiche als Genussmittel dienende Pflanzentheile (Tabak, Thee, Kaffee, Senf, höchst wahrscheinlich auch Vanille) der uns wünschenswerthen Eigenschaften im frischen Zustande zum grossen Theile entbehren, und dass sie dieselben erst nach dem Absterben oder nach bestimmten Prozeduren (Gährung, Trocknen, Erhitzen etc.) erhalten.

Um daher die Chemie eines Objectes und die Vertheilung der Stoffe innerhalb der Gewebe richtig zu beurtheilen, soll die Untersuchung auch an lebendem Material vorgenommen werden. Nur wenn mir solches fehlte, habe ich mich mit der Untersuchung der abgestorbenen Objecte begnügt (Vanille, Cacao).

In dem vorliegenden Buche wurde der Schilderung der Histochemie eines jeden Genussmittels unter Anderem auch der anatomische Bau des betreffenden Objectes vorausgeschickt, da ja, wie schon der Name andeutet, beide zusammengehören und die Chemie der Gewebe auf den Bau stets Rücksicht zu nehmen hat.

Was den anatomischen Bau der zu behandelnden Pflanzentheile anbelangt, so habe ich jeden derselben selbst genau untersucht und hierbei vielfach die einschlägigen Werke von T. F. Hanausek[2]), Moeller[3]), Schimper[4]), Vogel[5]) und Wiesner[6]) benutzt. Auf einzelne Abhandlungen anderer Forscher wurde im Texte speziell aufmerksam gemacht.

Die Herren Professoren Buchner, Emich, Haberlandt, Radlkofer, v. Schroff und Skraup hatten die Güte, mich durch Ueberlassung von chemischen Präparaten bezw. Pflanzenmaterial auf das Werkthätigste zu unterstützen. Allen diesen Herren danke ich hierfür herzlichst.

---

1) H. Molisch und S. Zeisel, Ein neues Vorkommen von Cumarin. Berichte d. deutsch. bot. Ges., 1888, S. 353.

2) Die Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche, Kassel 1884.

3) Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche, Wien 1872.

4) Anleitung z. mikroskopischen Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel, Jena 1886.

5) Nahrungs- u. Genussmittel a. d. Pflanzenreiche, Wien 1872.

6) Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1873.

I.

Die alkaloidhaltigen Genussmittel.

Die Kaffeebohne.

Die im Handel vorkommende Kaffeebohne ist der seiner Haut grösstentheils beraubte Same eines zu den Rubiaceen gehörigen immergrünen Bäumchens oder Strauches, der Coffea arabica L. In Abessynien, dem Sudan, an der Küste von Mozambique und Guinea wild wachsend [1]), wird derselbe nunmehr in fast sämmtlichen tropischen Ländern cultivirt.

Die etwa 18 mm lange Frucht sieht einer Kirsche nicht unähnlich und stellt eine anfangs grüne, dann scharlachrothe, schliesslich dunkelviolette Steinbeere dar, deren Fruchtfleisch ein gelbes pergamentartiges Samengehäuse umschliesst. Dasselbe enthält in der Regel 2 planconvexe Samen. Schlägt ein Same fehl, dann bleibt der andere kleiner und nimmt eine rundliche cylindrische Form an. Solche in jeder natürlichen Kaffeesorte vorkommende Samen werden ausgesucht und unter dem Namen „Perlkaffee“ verkauft.

Bau und Chemie des Samens. Das Aeussere des Samens ist wohl zu bekannt, als dass eine nähere Beschreibung hier nothwendig wäre.

An der äusseren Oberfläche des Samens fehlt bei der Handelswaare die gelbliche dünne Samenhaut fast vollständig, sie findet sich jedoch noch in der auf der planen Bauchseite des Samens vorkommenden und in das Innere des Samenkerns eindringenden Furche vor. Abgesehen von dieser Haut besteht die Kaffeebohne ganz aus einem hornartigen, gelblichweissen, grünlichen oder bläulichgrünen Endosperm, das seitlich an dem einen Ende der Bohne den winzigen Embryo birgt.

a) Die Samenhaut besteht aus einem dünnwandigen, zusammengefallenen Parenchym, dessen celluläre Structur nicht mehr genau wahrnehmbar ist, und aus einer Schicht sehr charakteristischer Sklerenchymfasern. Die Parenchymzellen scheinen in einer chemischen Umwandlung begriffen zu sein, darauf deuten wenigstens die Undeutlichkeit der Zellgrenzen und der Umstand, dass ihre Zellwände, obwohl nicht verkorkt

---

1) A. de Candolle, Der Ursprung der Culturpflanzen, Leipzig 1884, S. 526.

und nicht verholzt, die Cellulosereaction nicht prägnant geben. Der Inhalt der Samenhautelemente besteht aus Luft. Die Sklerenchymzellen sind faserförmig, mit stumpfen, seltener geweihartigen Enden versehen, durch zahlreiche schiefgestellte Spalttüpfel und stark verholzte dicke Wände ausgezeichnet. Sie dienen dem Mikroskopiker ebenso wie die gleich zu schildernden Endospermzellen als „Leitzellen" bei der Untersuchung von Kaffee und seiner Surrogate [1]).

b) Das Endosperm setzt sich in der Peripherie aus cubischen, ungetüpfelten, weiter nach innen aber aus grösseren polygonalen und porös verdickten Zellen zusammen, deren Wände namentlich im Wasser knotig aufgetrieben (in der Fläche netzartig verdickt) erscheinen.

In der Mitte des Endosperms verläuft auf dem Längs- und Querschnitt eine dunklere Linie, bestehend aus etwas tangential gestreckten und häufig in theilweiser Auflösung begriffenen Zellen, deren Inhalt dann wesentlich von dem der anderen Zellen abweicht. Durch weitergehende chemische Metamorphose entstehen dann lysigene, mit einer gestrichelten oder feinkörnigen farblosen Substanz erfüllte Räume, die ich im Folgenden kurz als „Lücken" bezeichnen werde [2]).

Die Wände der Endospermzellen bestehen aus reiner Cellulose [3]). Ebenso wie im Endosperm der Datteln oder der Steinnuss wird auch hier in den dicken Zellmembranen der Kaffeebohne die Cellulose als Reservestoff deponirt, um später bei der Keimung als Baustoff Verwendung zu finden.

c) Embryo. Die auf der Bauchseite des Samens liegende Furche greift mit dem einen Ende in der Regel etwas Weniges über den Rand hinaus und bezeichnet uns daselbst die Lage des kleinen aus Würzelchen und den beiden Cotylen bestehenden Embryo. Ich verschaffte mir denselben ganz unversehrt dadurch, dass ich die Samen entweder $^3/_4$ Stunden kochte, oder indem ich dieselben in verdünnter Kalilauge einfach längere Zeit liegen liess. In Folge der eintretenden Quellung kriechen die Embryonen unversehrt hervor, genau so wie sie es bei der Keimung thun würden. Der Embryo besteht der Hauptmasse nach aus einem zartwandigen, fett- und eiweissreichen Parenchym.

---

1) Sowie der Geologe an gewissen typischen Fossilien, den sogenannten „Leitfossilien" die Natur der Schichten erkennt, so erschliesst auch der Untersucher von Nahrungs- und Genussmitteln aus gewissen der betreffenden Pflanze eigenartigen und höchst charakteristischen morphotischen Elementen die Natur seines Untersuchungsobjectes. Derartige, die Herkunft eines Genussmittels sofort verrathende Zellen oder Fragmente bezeichne ich im Folgenden kurz als „Leitzellen" oder „Leitfragmente".

2) Ueber die angebliche biologische Bedeutung dieser sonderbaren Schicht des Coffea-Endosperms vergl. O. Jäger, Bot. Ztg. 1881, Sp. 336.

3) Wenn hier und im Folgenden öfter die Rede von reiner Cellulose ist, so darf dies nicht wörtlich genommen werden, sondern es soll damit nur gesagt sein, dass die betreffenden Zellhäute nicht verkorkt und nicht verholzt sind, sondern mit Chlorzinkjod und Jod + Schwefelsäure direct auf Cellulose reagiren. Chemisch reine Cellulose kann ja schon deshalb hier nicht gemeint sein, da ja derartige Wände stets Aschensubstanzen führen.

Ueber die wichtigsten Bestandtheile der Kaffeebohne geben uns die zahlreichen Analysen der Chemiker Aufschluss. So die Analyse A. PAYEN'S, die ich dem Buche von KÖNIG[1]) entnehme.

Natürliche Kaffeebohnen enthalten:

	Procent
Wasser	12.0
Proteïnstoffe	10—13.0
Kaffeïn (frei)	0.8
Kaffeegerbsaures Caffeïnkali[2])	3.5—5.0
Fett	10—13.0
Traubenzucker, Dextrin, organ. Säuren (Citronensäure)	15.5
Aetherisches Oel, aromatische Stoffe	0.003
Holzfaser (Zellgewebe)	34.0
Mineralstoffe	6.697

Um einen Begriff zu geben, welche grosse Veränderung die Chemie der Bohne beim Röstprocess erfährt, sei folgende Analyse J. BELL'S[3]) hier mitgetheilt.

Ostindischer Kaffee:	roh	geröstet
Kaffeïn	1.11	1.05
Zucker	8.90	0.41
Kaffeesäuren	9.58	4.52
Alkohol-Extract, stickstoffhaltige und färbende Substanzen	4,31	12.67
Fett und Oel	11.81	13.41
Legumin oder Albumin	11.23	13.13
Dextrin	0.84	1.38
Cellulose und unlösliche Farbstoffe	38.60	47.42
Asche	3.98	4.88
Feuchtigkeit	9.64	1.13

Der Zellinhalt. Wir wollen uns nun bemühen, die wichtigeren dieser in der Kaffeebohne aufgefundenen Stoffe mikrochemisch nachzuweisen, und beginnen gleich mit dem für die Bohne so charakteristischen Bestandtheil, dem Kaffeïn.

Das Kaffeïn (Theïn, Trimethylxanthin, Methyltheobromin $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$, dieses seiner diätetischen Eigenschaften wegen so wichtige Alkaloïd, konnte bisher in der Zelle nicht nachgewiesen werden. An Bemühungen hierzu dürfte es nicht gefehlt haben, doch blieben dieselben ohne Erfolg[4]).

1) J. KÖNIG, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1879—80, II. Bd., S. 477.

2) Die Angaben, dass das Kaffeïn in den Samen des Kaffees als gerbsaures Salz auftritt, findet sich sehr häufig in der chemischen Litteratur. Man ist jedoch vorläufig weit entfernt davon, diese Behauptung beweisen zu können. Selbst in Mineralwässern, wo ja die Sache viel einfacher liegt als in der complicirt zusammengesetzten Pflanzenzelle, lässt sich gewöhnlich nicht mit Bestimmtheit sagen, an welche Säuren die Basen gebunden sind.

3) J. BELL, Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, Berlin 1882 und 1885, I. Bd., S. 45.

4) A. F. W. SCHIMPER sagt: „Der mikroskopische Nachweis des Coffeïns in der Kaffeebohne ist nicht möglich.“ l. c. p. 33.

Da sich ein grosser Theil des Zellinhalts der Endospermzellen in Wasser und anderen Flüssigkeiten löst, muss man, um über das natürliche Aussehen desselben Aufschluss zu erhalten, die Schnitte in Olivenöl betrachten. Der Inhalt erscheint dann als eine farblose oder schmutziggelbliche körnige oder splitterige Masse. Von Kaffeïnkrystallen ist nichts zu sehen.

Die Aussicht, das Kaffeïn unterm Mikroskop direct zur Anschauung zu bringen, erwies sich anfänglich mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit und leichte Zersetzlichkeit der Kaffeïnsalze und mit Rücksicht auf den Mangel empfindlicher Farbenreactionen als eine sehr geringe. Wir besitzen zwar zwei derartige Reactionen, allein diese gelingen nur mit etwas grösseren Kaffeïnmengen. Nach Rochleder hinterlässt Kaffeïn beim vorsichtigen Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst. Und wenn man Kaffeïn nach Schwarzenbach mit etwas Chlorwasser behandelt und vorsichtig eindampft, so erhält man einen purpurrothen und bei stärkerem Erhitzen goldgelb werdenden Niederschlag, der sich in Ammoniak wieder roth färbt[1]). Beide Reactionen geben mit Schnitten aus der Kaffeebohne negative Resultate. Ich musste daher trachten, andere Methoden ausfindig zu machen, und meine diesbezüglichen Anstrengungen führten auch wirklich zum Ziele. Durch die zwei folgenden Methoden gelingt es leicht, in jedem nicht allzu kleinen Schnitt durch das Endosperm Kaffeïn mikrochemisch nachzuweisen.

1. Methode. Ein oder mehrere dünne Schnitte werden auf dem Objectträger in ein Tröpfchen concentrirter Salzsäure gelegt, nach etwa 1 Minute ein Tröpfchen Goldchlorid (etwa 3 %ig) hinzugefügt und dann unterm Mikroskop bei schwacher Vergrösserung eingestellt. Sobald ein Theil der Flüssigkeit verdampft ist, schiessen am Rande des Tropfens mehr minder lange, gelbliche, zumeist büschelförmig ausstrahlende Nadeln von charakteristischem Aussehen an (Fig. 1).

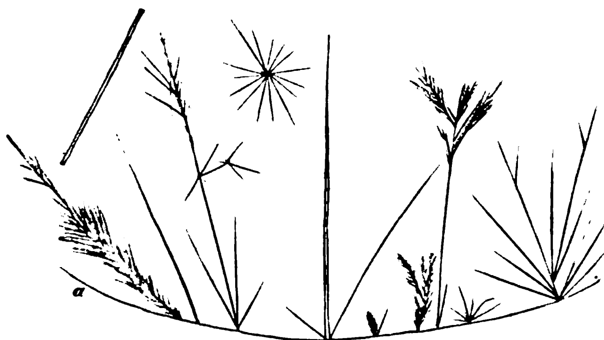


Fig. 1. Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Kaffeïn-Goldchlorid.
***a* Rand des verdunstenden Tropfens.**

Ganz dasselbe geschieht, wenn man einen Kaffeïnkrystall in einem Tröpfchen Salzsäure löst und dann Goldchlorid hinzugiebt. Bei Ver-

1) F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Hamburg u. Leipzig 1889, Bd. III, S. 606.

wendung etwas concentrirterer Kaffeïnlösungen fallen sofort nadelartige Krystalle oder Krystallaggregate heraus.

Zweifellos liegt hier in allen drei Fällen jene Doppelverbindung des Kaffeïns vor, welche NICHOLSON[1]) erhielt, indem er einen Ueberschuss von Goldchlorid zu einer Lösung von Kaffeïn in Salzsäure brachte. Es ist die Verbindung $C_8 H_{10} N_4 O_2$ HCl Au Cl_3 oder chlorwasserstoffsaures Kaffeïn-Goldchlorid. Die Krystalle, die ich mit Schnitten erhielt, stimmen in ihrer Löslichkeit, in ihrem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien und in ihrem Aussehen mit jenen überein, welche verdünnte Kaffeïnlösungen bei derselben Behandlung liefern.

2. Methode. Ich lege ein oder mehrere Schnitte auf den Objectträger in einen Tropfen destillirten Wassers, erwärme denselben eben bis zum Aufwallen und lasse den Rest bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampfen.

Sieht man nun unterm Mikroskop nach, so gewahrt man von Kaffeïnkrystallen nichts, offenbar deshalb, weil in dem etwas gelatinösen Extract die Krystallisation verhindert wird. Giebt man nun zu dem Rückstand ein Tröpfchen Benzol, so nimmt dieser das Kaffeïn auf und lässt es beim Verdampfen am Rande des Tropfens zu Hunderten von Krystallen in Form von farblosen Nadeln herausfallen (Fig. 2). Diese zeigen alle Eigenschaften des Kaffeïns. Mit Hülfe dieser letzteren Methode lässt sich das Alkaloïd auch im gerösteten Kaffeepulver nachweisen, sehr leicht auch in den Samen von Paulinia sorbilis und in der daraus bereiteten, in Südamerika seit uralter Zeit genossenen Guarana, die zahlreichen Kaffeesurrogate dagegen, wie Dattel, Zichorie, Feige, Eichel, Lupine und andere, geben die Reactionen, wie sich übrigens von selbst versteht, nicht, ich betone diese Thatsache aber dennoch, weil sie ein neuer Beweis dafür ist, dass die beiden angeführten Reactionen thatsächlich Kaffeïnreactionen sind.

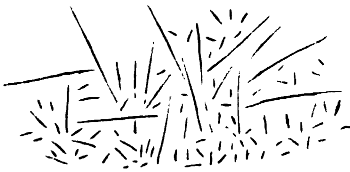


Fig. 2. Kaffeïnkrystalle aus dem Coffea-Samen.

Den beiden eben geschilderten Methoden haftet nun allerdings ein Mangel an, der nämlich, dass das Kaffeïn nicht in der Zelle selbst niedergeschlagen, sondern gelöst wird und ausserhalb der Zellen im Tropfen nach dem Verdunsten zum Vorschein kommt.

Es bleibt somit die Frage offen, ob das Kaffeïn in allen Zellen des Samens oder nur in bestimmten seinen Sitz hat. In Erwägung des Umstandes jedoch, dass das ganze Endosperm aus einerlei Zellen besteht, und dass die Reactionen selbst mit dem kleinsten Gewebefragment gelingen, wird es wohl nahezu gewiss, dass alle Endospermzellen kaffeïnhaltig sind.

Gerbstoffe[2]). Die Kaffeebohnen enthalten 3—5 % Kaffeegerb-

---

1) Ueber Kaffeïn und einige seiner Verbindungen. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXII.

2) Zum mikroskopischen Nachweis von Gerbstoffen verwendete ich verdünnte wässerige Eisenvitriol-, Eisenchlorid- oder eine 10 % Kaliumbichromatlösung. Ich habe zur Controle stets alle 3 Reactionen gemacht. In diese Lösungen werden die Schnitte direct hineingelegt und von Zeit zu Zeit geprüft. Bei geringen Gerbstoffmengen muss das Reagens längere Zeit einwirken, bevor eine deutliche Färbung sichtbar wird.

säure[1]). Diese giebt mit Eisenchlorid dunkelgrünen Niederschlag, löst sich in wässerigen Alkalien, alkalischen Erden und wässerigem Ammoniak mit rothgelber oder gelber Farbe. Bei Einwirkung von Luft auf diese Lösung entsteht aus der Kaffeegerbsäure ein blaugrüner Körper, die Viridinsäure. Mit Bleizucker entstehen, je nach dem Bleigehalt der verwendeten Lösung, weissliche oder gelbliche Niederschläge.

Alle die angeführten Reactionen lassen sich direct unterm Mikroskop an Schnitten resp. an dem Zellinhalt demonstriren.

Der Inhalt der Endospermzellen — die lysigenen Lücken ausgenommen — färbt sich mit oxyd. Eisenvitriollösung oder Eisenchlorid grün, mit Ammoniak oder Kalilauge intensiv gelb. Und wenn man die Schnitte in einen Tropfen Ammoniak legt und dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, so nimmt der Schnitt in Folge der Bildung von Viridinsäure schliesslich eine grüne Färbung an, die beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure sofort in Roth umschlägt.

Mit Bleizucker entsteht reichlicher Niederschlag.

Der Embryo giebt dieselben Reactionen, die Samenhaut aber ist frei von Gerbstoff.

Mit geröstetem Material gelingen die erwähnten Gerbsäureproben so gut wie gar nicht, da ein Theil der Kaffeegerbsäure durch den Röstprocess zerstört wird und etwa vorhandene Färbungen durch die dunklen Zellhäute und die Farbe des Caramels verdeckt werden.

Zucker[2]). Die natürlichen Kaffeebohnen sind sehr zuckerreich, sie enthalten bis 9 % davon. Der Zucker reducirt nicht die Fehling'sche Lösung. Ob Rohrzucker oder eine andere Zuckerart vorliegt, ist ungewiss. Die von verschiedenen Seiten gemachte Annahme, dass der Zucker hier als Glykosid wie im Salicin oder Tannin auftrete, scheint nach den Untersuchungen von J. Bell[3]) unberechtigt zu sein, dieselben sprechen vielmehr für die Gegenwart eines dem Kaffee eigenthümlichen Zuckers. Wässeriges Samenextract reducirt nach Einwirkung verdünnter Salzsäure prompt Fehling's Lösung, desgleichen ein Auszug, der wenige Minuten mit Hefe in Berührung war. Dem Extract aus gebranntem Kaffee kommt direct nur ein sehr geringes Reductionsvermögen alkalischer Kupferlösungen zu.

Beim Rösten des Kaffees geht der Zucker in Caramel über, und dieser ertheilt dem Kaffeegetränk seine dunkle Färbung.

---

1) Hlasiwetz, Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. CXLII, S. 233, und Husemann und Hilger, Die Pflanzenstoffe, Berlin 1884, S. 1368.

2) Der Nachweis von Glykose in den Pflanzenzellen gelingt bekanntlich mit Fehling'scher Lösung leicht. Andere Zuckerarten können aber meiner Ansicht nach derzeit mit Sicherheit mikrochemisch nicht nachgewiesen werden. Meine Zuckerreactionen (mit α-Naphtol + SO_4H_2 oder Thymol + SO_4H_2) führen auch nicht zum Ziele, da, wie ich bereits seinerzeit (Sitzungsber. d. Kais. Wiener Akad. II. Abth. 1886) hervorhob, die Reactionen mit allen jenen Körpern gelingen, die durch SO_4H_2 in Zucker übergeführt werden, also mit Kohlehydraten und Glykosiden. Von Interesse ist, dass neueren Angaben zu Folge Furfurol auch meine Reactionen gibt, und dass die Reaction mit Zucker wahrscheinlich nur deshalb eintritt, weil aus Zucker unter Einwirkung von SO_4H_2 Furfurol entsteht. (Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1888, S. 380.

3) l. c. Bd. I, S. 42.

Dass Zucker reichlich in den Zellen vorhanden sein muss, geht wohl, abgesehen von der Analyse, wohl auch aus dem raschen Auftreten der RASPAIL'schen Reaction bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure hervor. Nach wenigen Augenblicken schon färbt sich der Inhalt schön roth.

Das Fett[1]), welches nach ROCHLEDER Glyceride der Palmitinsäure und einer Säure $C_{12}H_{24}O_2$ enthält, bildet einen Hauptbestandtheil des Zellinhalts.

Taucht man einen Schnitt auf wenige Augenblicke in einen Tropfen Alkannatinctur, so erscheint das Fett nach dem Abspülen in destillirtem Wasser in mehr minder grossen glänzenden, rothgefärbten Tropfen. Diese zeigen die Eigenschaften echter Fette und lassen sich mit Ammoniakkalilauge leicht verseifen. In der Samenhaut und den „Lücken" des Endosperms ist Fett nicht nachweisbar, dagegen strotzt der Embryo davon. Die Fetttropfen des Samens färben sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure nach einiger Zeit schön violett.

Proteïnkörper[2]). Die Endospermzellen enthalten Plasma und in Folge dessen Eiweiss. Ich sagte bereits oben, dass bei Zusatz von Schwefelsäure die RASPAIL'sche Reaction sehr hübsch gelingt, weil eben Zucker und Eiweiss vorhanden ist. Auch die Xanthoproteïn- und die MILLON'sche Reaction geben positive Resultate.

Die im Endosperm deponirten Stoffe, Cellulose, Fett, Eiweiss und Zucker, dienen als Reservestoffe, aus welchen die Keimpflanze zur Zeit ihrer Entwickelung das Baumaterial bezieht.

In den von mir untersuchten Kaffeesorten konnte ich keine Spur von Stärke nachweisen; da nun T. F. HANAUSEK[3]) sehr geringe

---

1) Bei der mikroskopischen Untersuchung fetter Oele wurde bisher immer Gewicht gelegt auf das starke Lichtbrechungsvermögen, die Färbung mit Alkanna, die Schwärzung mit Osmiumsäure und die schwere Löslichkeit in Alkohol. Entscheidend für die Fettnatur eines Körpers sind jedoch alle diese Eigenschaften nicht, da sie, abgesehen von der letzten, auch den ätherischen Oelen zukommen. Eines der wichtigsten Kennzeichen der Fette aber, welches dieselben von den meisten ätherischen Oelen unterscheidet, ihre Verseifbarkeit mit Alkalien, hat man meines Wissens für mikroskopische Zwecke noch nicht verwerthet, obwohl sich dieselbe leicht ausführen lässt.

Zur Verseifung verwende ich ein Gemisch von gleichen Volumtheilen wässeriger concentrirter Kalilauge und wässeriger concentrirter Ammoniaklösung. Der zu prüfende Schnitt wird auf dem Objectträger in einen Tropfen dieser Flüssigkeit hineingelegt, mit einem Deckglas bedeckt und dann längere Zeit ($\frac{1}{2}$—1 Stunde und mehr) sich selbst überlassen. Unterm Mikroskop wird man dann wahrnehmen, dass die einzelnen glänzenden Tropfen, ihr Lichtbrechungsvermögen immer mehr einbüssend, zu myelin- und traubenartigen Körpern oder zu unregelmässigen, oft ganz und gar aus kleineren Krystallnadeln bestehenden Massen (Seifen) erstarren. Führt man die Verseifung bei höherer Temperatur durch, dann erhält man weniger instructive Präparate, namentlich keine so deutlichen Krystalle.

2) Ueber den mikrochemischen Nachweis der Eiweisskörper vergl. F. KRASSER, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, I. Abth., 1886.

3) l. c. S. 402.

Mengen davon für Kaffee angiebt, so scheinen sich die Kaffeearten diesbezüglich verschieden zu verhalten.

Aus der oben S. 6 mitgetheilten Analyse BELL's und aus einzelnen vorstehenden Bemerkungen geht hervor, welche tief eingreifende Veränderungen die Kaffeebohne beim Röstprocess erleidet. Namentlich die Kaffeegerbsäure und der Zucker werden stark in Mitleidenschaft gezogen. Vom letzteren entflieht ein Theil, ein anderer geht in Caramel über und in eine die FEHLING'sche Lösung leicht reducirende Zuckerart. Das Kaffeïn erleidet nur geringe Verluste und bleibt unverändert. Das dem Kaffeegetränk eigenthümliche Aroma rührt von einem seiner Natur nach unbekannten, erst beim Rösten entstehenden Körper, wahrscheinlich von einem flüchtigen Oel her.

Die Cola- oder Gurunuss.

Das, was für Amerika Maté und Coca bedeuten, bedeutet für die Bewohner des äquatorialen Afrika die Colanuss. Seit uralten Zeiten dienen sie den Eingeborenen daselbst als nervenerregendes Genussmittel, und in gewissen Districten stehen sie in solchem Ansehen, dass man für eine einzige Nuss einen Sklaven oder ein gleichschweres Stück Goldes erhält. — Die Colanuss ist der Same eines zu den Sterculiaceen gehörigen Baumes der Sterculia acuminata, Pal de Beauvois. Der Baum trägt citronengrosse Kapselfrüchte, von denen jede nach ED. HECKEL und FR. SCHLAGDENHAUFFEN [1]) 1—10 gelbliche, rosen- oder weinrothe, 15—45 g schwere Samen enthält.

Trocken erscheint die Cola von der Grösse einer Wallnuss bis Haselnuss, an der Oberfläche schwarzbraun, an der frischen Schnittfläche hell-lederbraun [2]). Die Colanüsse des Handels bestehen aus den beiden dicken Cotylen, zwischen welchen nicht selten noch die kleine, 2—3 mm grosse radicula vorhanden ist. Die Samenhaut fehlte an meinem Untersuchungsmaterial durchgehends. Nach T. F. HANAUSEK [3]), dem wir die erste mikroskopische Untersuchung der Cola verdanken, trifft man jedoch mitunter Fragmente der Samenhaut an: dieselbe ist „sehr zart, gelblichweiss und besteht aus tafelförmigen, 4—6 eckigen 0.016—0.02 mm langen Zellen, deren Membranen fein-knotig verdickt sind, so dass die Zellcontouren zickzackförmig erscheinen. Sie enthalten hochgelbe körnige Farbstoffmassen" [4]).

Die Cotylen werden von einer kleinzelligen, mit braunem Inhalt erfüllten Oberhaut bedeckt und bestehen sonst aus einem braunwandigen, harten Parenchym, das von Stärke förmlich strotzt. Die Zellen sind ziemlich isodiametrisch, zartwandig und sehr undeutlich porös getüpfelt. Ihre Wände zeigen ein auffallendes chemisches Verhalten. Sie reagiren nämlich, obwohl sie sich weder als verkorkt noch als verholzt erweisen,

---

1) Sur la noix de Kola, ou Gourou, ou Ombéné. Comptes rendus, 1882, t. XCIV, p. 802—805.

2) Mitunter treten hier weisse Pünktchen auf. Dieselben bestehen nicht, wie man angibt, aus Stärke, sondern aus Pilzhyphen, welche hier das Parenchym nach theilweiser Zerstörung erfüllen.

3) Zeitschr. d. n. ö. Apothekervereins, 1877, Nr. 33.

4) T. F. HANAUSEK, Die Nahrungsmittel etc., S. 432.

direct nicht auf Cellulose, weder mit Chlorzinkjod noch mit Jod + $SO_4 H_2$ [1]). Ueberdies sind sie in concentrirter Schwefelsäure unlöslich.

Durch die folgende Analyse von HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN [2]) wurde die Zusammensetzung der Cola genau eruirt:

	g	
Kaffeïn . . .	2.348	in Chloroform löslich
Theobromin . .	0.023	in Chloroform löslich
Gerbstoff . . .	0.027	in Chloroform löslich
Fett	0.585	in Chloroform löslich
Gerbstoff . .	1.591	in Chloroform löslich
Cola-Roth . .	1.290	in Alkohol löslich
Glycose . . .	2.875	in Alkohol löslich
Sels fixes . .	0.070	in Alkohol löslich
Stärke . . .	33.754	
Gummi . . .	3.040	
Farbstoffe . .	2.561	
Proteïnkörper .	6.761	
Asche	3.325	
Wasser . . .	11.919	
Cellulose . . .	29.831	
Zusammen	100.000	

Die Analyse zeigt, dass die Cola zwei wichtige Alkaloïde, nämlich Kaffeïn und Theobromin enthält, und zwar Kaffeïn in grösserer Menge als die Kaffeebohne.

Mikrochemie. Im Mikroskope erscheinen die Zellen mit Stärkekörnern erfüllt, zwischen welchen sich Züge einer braunen Masse befinden.

Das Kaffeïn, welches seinen Hauptsitz in den Parenchymzellen des Embryo hat, wurde in derselben Weise mikrochemisch nachgewiesen wie bei der Kaffeebohne (S. 7—8). Bei Untersuchung von kaffeïnreichen Samen treten die Kaffeïnnadeln dem Beobachter oft massenhaft entgegen, wenn man einen Schnitt durch die Cola in einen Wassertropfen legt, bis zum Aufwallen erwärmt und dann ruhig verdampfen lässt. Die herausfallenden Krystalle zeigen alle Eigenschaften des Kaffeïns. Bei kaffeïnärmeren genügt es, einen Tropfen Benzol zum Rückstand des Tropfens hinzuzufügen, um das Alkaloïd dann zur Anschauung zu bringen.

Die Behandlung von Schnitten mit HCl und $AuCl_3$ giebt die auf S. 7 geschilderten, oft eisblumenartig angeordneten gelben Krystalle von $C_8 H_{10} N_4 O_2 HCl AuCl_3$.

---

1) Vielleicht hängt dieses Verhalten der Membranen mit ihrem Gerbstoffgehalt zusammen. Ich konnte wenigstens feststellen, dass Baumwolle, die mit Tanninlösung imprägnirt war, erst nach mehreren Stunden mit Chlorzinkjod die Cellulosereaction gibt.

2) l. c. S. 804.

3) Bezüglich des Vorkommens von Kaffeïn in anderen Theilen der Pflanze sagen HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN: „La même substance (caffeïn) se trouve dans le tissu des carpelles et en quantité aussi considérable que dans les graines: elle ne paraît exister ni dans les rameaux ni dans les feuilles. l. c.

Theobromin. Ueber den mikrochemischen Nachweis dieses Alkaloïds und die Unmöglichkeit des Nachweises bei gleichzeitigem Vorkommen von Kaffeïn vergleiche das auf S. 23 Gesagte.

Stärke. Die Parenchymzellen der Cola sind derart von Stärkekörnern erfüllt, dass ein mit Jodlösung behandelter Schnitt schwarzblau wird. Die Körner erscheinen in der Regel einfach, manchmal aus zweien, sehr selten aus dreien zusammengesetzt. Im ersten Falle sind sie vorherrschend kugelig. Ihre Grösse schwankt bedeutend, doch sind die grössten kleiner als die entsprechenden der Gerste.

Die Epidermiszellen der Cotylen enthalten keine Stärke, sondern braunen Inhalt.

Gerbstoff. Die Zellhäute und das braune zwischen den Stärkekörnern befindliche Plasmanetz färben sich nach mehrstündigem Liegen in verdünnten Eisensalzlösungen schmutziggrün.

Zucker. Schnitte geben mit FEHLING's Lösung nach Erwärmen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul.

Das Theeblatt.

Die eigenthümlich zubereiteten Blätter und Zweigspitzen der Ternströmiacee Thea chinensis *Sims* bilden den sogenannten chinesischen Thee. Der Theestrauch wächst in den Gebirgsländern, welche die Ebenen Indiens von jenen Chinas scheiden, wild [1]), wird aber jetzt vorzüglich in China, Japan, Bengalen, den Sundainseln und an anderen Orten cultivirt.

Man unterscheidet im Handel gewöhnlich zwei durch ihre Farbe verschiedene Sorten, schwarzen und grünen Thee. Der Farbenunterschied beruht auf der Art der Zubereitung: der Thee bleibt mehr minder grün, wenn er gleich nach der Ernte heissen Wasserdämpfen ausgesetzt, d. h. gedämpft und nachher bei relativ hoher Temperatur geröstet wird. Er wird hingegen schwarz, wenn die Blätter vor der Röstung zuerst getrocknet und nicht gedämpft werden [2]). Grüner Thee erhält oft noch eine Farbaufbesserung.

Bau des Blattes. Das Theeblatt [3]) ist im ausgewachsenen Zustande lederig, glänzend, eilänglich, oben zugespitzt, unten in einen kurzen Blattstiel verschmälert, am Rande gesägt, etwa 4—10 cm lang und 1—5 cm breit [4]). Ein starker Mittelnerv, von welchem jederseits 5—7 stärkere Seitennerven unter einem Winkel von etwa 70—80° abzweigen und sich in der Nähe des Blattrandes zu einem Randnerv vereinigen, durchzieht die Mitte des Blattes.

Ein Querschnitt durch die Blattspreite weist oben und unten eine Epidermis auf, dazwischen das aus Pallisaden- und Schwammparenchym

---

1) A. DE CANDOLLE l. c. S. 147.

2) HEINRICH SEMLER, Die tropische Agricultur, Wismar 1886—1888, Bd. I.

3) Ich untersuchte verschiedene käufliche Theesorten und frisches aus dem Münchener botanischen Garten stammendes Material. Das letztere verdanke ich der Güte des Herrn Prof. L. RADLKOFER.

4) Die Handelswaare enthält, da die Blätter zumeist in jungen Zustande geerntet werden, relativ kleine Blätter.

bestehende Mesophyll und darinnen eingestreut Gefässbündel und durch Form und Grösse ausgezeichnete Sklerenchymzellen (Idioblasten).

Die Epidermis besteht aus mehr minder wellig contourirten Zellen. Auffallend ist, dass die Innenwand der oberen Epidermiszellen fast ebenso dick ist wie die an die Luft grenzende Aussenwand.

Sowohl die obere als auch die untere Oberhaut trägt ziemlich lange, schmale, einzellige Haare. Die letztere jedoch bei weitem mehr als die erstere. Je jünger ein Blatt, desto reichlicher erscheint es behaart. Sehr junge Blätter sind in Folge dessen unten weissgrau. An alten Blättern meines frischen Materiales fehlten die Haare gänzlich.

Die Haare biegen gewöhnlich oberhalb ihrer Basis nahezu rechtwinklig ab und verlaufen dann parallel mit der Blattfläche. Ihr Lumen ist sehr schmal, an der Basis etwas erweitert, an der Spitze oft fehlend.

Unterseits fanden sich reichlich Spaltöffnungen vor, oberseits fehlen sie.

Unter der oberen Epidermis liegt das zumeist einschichtige chlorophyllreiche Pallisadenparenchym, darunter das ebenfalls chlorophyllhaltige, mehrschichtige Schwammparenchym.

Von grosser Bedeutung für die Erkennung von Thee sind die im Mesophyll vorkommenden Steinzellen. Es sind dies auffallend grosse, stark verdickte Zellen, welche oft die ganze Dicke des Blattes senkrecht oder schief durchsetzen und sich in verschiedener Weise besonders knapp unter den beiden Epidermen verzweigen.

Die Haare und die Steinzellen gehören zu den wichtigsten Leitzellen des Thees.

Chemie des Blattes. Bekanntlich besitzt die Handelswaare einen eigenthümlichen angenehmen Duft, als dessen Hauptträger wohl das ätherische Theeöl zu betrachten ist. Es ist von citronengelber Farbe, riecht nach Thee und kommt beiläufig in einer Menge von 0.6 bis 0.79 % vor. Das lebende Blatt entbehrt dieses Duftes vollständig. Mithin müssen wir schliessen, dass der Träger desselben als solcher im lebenden Blatte nicht vorhanden ist, sondern erst während der eigenthümlichen Zubereitungsweise in den Blättern auftritt. Welche sonstige chemischen Veränderungen hierbei noch Platz greifen, ist so gut wie unbekannt.

Theïn (Kaffeïn). Wenn auch heute nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, von welchen Stoffen und von welchen Mischungsverhältnissen die Güte einer Theesorte abhängt, so ist doch das Eine sicher, dass vorzugsweise das darin enthaltene Alkaloïd Theïn — bekanntlich mit Kaffeïn vollständig identisch — das Nervenerregende des Thees ist. Der Theïngehalt schwankt nach der Angabe verschiedener Analytiker ziemlich stark, nämlich etwa zwischen 0.5—3.5 % [1]). Dies darf nicht auffallen, wenn man bedenkt, dass die Zusammensetzung eines Pflanzentheils im hohen Grade abhängig ist, von der Cultur und deren Bedingungen, von der Erntezeit [2]), von dem Alter des Blattes

---

1) O. Dammer, Illustr. Lexicon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, S. 906.

2) Nach den Untersuchungen von Sachs wechselt die Zusammensetzung eines Blattes schon stark, je nachdem es am frühen Morgen

u. s. w. Mit Hülfe der beim Kaffee angegebenen Methoden konnte ich mit Leichtigkeit selbst in sehr kleinen Blattfragmenten des käuflichen Thees Theïn mikrochemisch nachweisen. In dem frischen Material hingegen gelang der Nachweis nur in jungen, noch in der Entwickelung begriffenen Blättern [1]). Bei den ausgewachsenen erhielt ich negative Resultate. Mithin müssen junge Blätter mehr Theïn enthalten als ausgewachsene. Thatsächlich besteht auch der grösste Theil der Handelswaare aus jungen Blättern. „Just wenn die jungen Blätter sich aufwickeln sollen, müssen sie gepflückt werden" (SEMLER l. c. I, p. 448).

Während ich mich von der Anwesenheit des Theïns im Theeblatte auf mikrochemischem Wege leicht überzeugen konnte, führten meine Versuche, auch über die Vertheilung des Alkaloïds innerhalb der Gewebe ins Klare zu kommen, zu keinen befriedigenden Resultaten. Meine beiden Methoden des Theïnnachweises konnten, da das Alkaloïd nicht an Ort und Stelle, also nicht innerhalb der Zelle gefällt wird, keinen Aufschluss geben. Mit Rücksicht darauf lag der Gedanke nahe, das Theïn direct in der Zelle durch eine Fällung mit den sogenannten Alkaloïd-Gruppenreactionen [2]), etwa mit Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure, Quecksilberjodid in KJ oder Jodwismuth in KJ nachzuweisen. Ich habe diesen Weg auch thatsächlich anfangs betreten, allein je mehr ich ihn gewandelt, desto mehr drängte sich mir die Ueberzeugung auf, dass diese Methode keine verlässlichen Resultate liefert. Denn abgesehen davon, dass die Entscheidung, ob ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, häufig in vielen Zellen wegen der dunklen Farbe des Chorophylls ganz unmöglich ist, ist zu bedenken, dass von den genannten Körpern nicht nur Alkaloïde, sondern eine ganze Reihe anderer Körper gleichfalls gefällt werden. So giebt beispielsweise die Phosphorwolframsäure auch Fällungen mit Gallusgerbsäure [3]), Farbstoffen, Betaïn, leim- und peptonartigen Körpern [4]), Methylamin, Trimethylamin, Ammoniaksalzen, Xanthinkörpern [5]), gewissen Stoffen des Harns (Kynurensäure, Kreatinin) [6]); offenbar ist damit die Reihe von fällbaren Körpern noch nicht abgeschlossen. Aehnliches gilt von den anderen allgemeinen Alkaloïdreagentien.

ERRERA, der mit Hülfe von Specialreactionen den Sitz einiger Alkaloïde in den Pflanzen ausfindig machte und hiedurch einen wichtigen Beitrag zur Mikrochemie schuf, versuchte dort, wo Special-

---

oder am Abend, je nachdem es bei kühlem oder warmem Wetter geerntet wird. Abends sind die Blätter in der Regel sehr stärkereich, morgens stärkearm oder stärkefrei. Morgens geerntete Blätter dürften, da die Stärke während der Nacht auswanderte, relativ alkaloidreicher sein. Dieselben Erwägungen gelten auch für das Tabakblatt. SACHS, Würzburger Arbeiten, III. 1, S. 30—31.

1) Dasselbe kann ich auch für frische von mir untersuchte Kaffeeblätter aussagen.

2) BEILSTEIN l. c. Bd. III, S. 472.

3) Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 2413.

4) Ebenda V, 802.

5) Zeitschr. f. analyt Chemie, 1882, S. 23.

6) Zeitschrift für anal. Chemie, herausgeg. von FRESENIUS, Bd. XX, S. 481.

reactionen fehlten (z. B. beim Nicotin), das Alkaloïd mit Hülfe der allgemeinen Reactionen nachzuweisen [1]). Das Ungenügende dieser Methode erkennend, machte er [2]) später selbst darauf aufmerksam, dass auch die Mehrzahl der Eiweisskörper durch die allgemeinen Alkaloïdreagentien gefällt werden. Um nun zu entscheiden, ob eine Fällung von einem Alkaloïd oder einem Proteïnkörper herrühre, nimmt er darauf Bedacht, dass die Alkaloïde in mit Weinsäure angesäuertem Alkohol löslich sind, die Eiweisskörper aber nicht. Giebt ein dickerer Pflanzenschnitt nach der Auslaugung in Alkohol z. B. mit Phosphormolybdänsäure eine Fällung, so rühre er von Eiweiss her, entsteht der Niederschlag aber nur vor der Auslaugung, so rühre er von einem Alkaloïd her. Dieser Schluss scheint mir aber nur unter der Annahme zulässig, dass durch die allgemeinen Alkaloidreagentien nur Alkaloide und Proteïnkörper gefällt werden, eine Voraussetzung, die aber nach dem oben Gesagten und nach den Angaben ERRERA's selbst nicht zutrifft.

Theophyllin $C_7 H_8 N_4 O_2 + H_2O$ ist ein zweites von KOSSEL [3]) im Thee aufgefundenes Alkaloïd. Dasselbe krystallisirt in dünnen monoklinen Tafeln, schmilzt bei 264° und löst sich leicht im warmen Wasser, dagegen schwer im kalten Alkohol.

Ich konnte auf dieses Alkaloïd mit Rücksicht auf den Mangel passender Reactionen bei meinen Untersuchungen nicht eingehen.

Der Gerbstoffgehalt des Thees ist sehr gross, er beträgt 5—19 %, meist 10 %. Nach ROCHLEDER kommt vorzüglich Eichengerbsäure vor, auch Gallussäure und Quercetin ist nachgewiesen worden. Legt man Querschnitte durch frische Blätter in verdünnte Eisenvitriollösung, so färben sich dieselben nach kurzer Zeit in allen Theilen schwarzblau. Alle Zellen der Oberhaut, des Mesophylls und die meisten des Gefässbündels enthalten reichlich Gerbstoff, die Steinzellen und Haare enthalten aber nur Spuren davon.

Der Stärkegehalt wechselt sehr stark. In meinem frischen Material, welches während der Reise von München ziemlich lange verdunkelt war, fehlte aus begreiflichen Gründen Stärke vollkommen, selbst die Schliesszellen waren frei davon. In den Blättern der Handelswaare ist bald Stärke vorhanden, bald nicht. Die Stärke findet sich in den Chlorophyllkörnern des Mesophylls vor. Zum Nachweis derselben empfiehlt sich Jodchloralhydrat.

Kalkoxalat bemerkt man in jedem Theeblatt, und zwar stets in Form von Drusen innerhalb einzelner Schwammparenchymzellen.

Von Interesse ist, dass sich alle verholzten Elemente des frischen Theeblattes, mit concentrirter Salzsäure betupft, kirschroth färben. Auch die Steinzellen färben sich hiebei schwach roth. Die Reaction tritt in der Handelswaare ebenfalls ein. Die Rothfärbung der verholzten Elemente liess die Gegenwart von Phloroglucin im Theeblatte vermuthen.

---

1) ERRERA, MAISTRIAU et CLAUTRIAU, Premières recherches sur la localisation et la signification des alcaloïdes dans les plantes. Bruxelles 1887.

2) ERRERA, Sur la distinction microchimique des alcaloïdes et des matières protéïques. Bruxelles 1889.

3) HOPPE-SEYLER's Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. XIII, S. 298.

4) Dieses von A. MAYER (Das Chlorophyllkorn S. 28) zuerst empfohlene Jodpräparat bringt selbst die geringsten Mengen von Stärke

In der That konnte ich mit Hülfe der WESELSKY'schen Reaction [1]) im wässerigen Theeextract leicht Phloroglucin nachweisen.

FEHLING's Flüssigkeit wird durch das Blattgewebe reichlich reducirt. Ob die Reduction von Zucker herrührt, bleibt vorläufig zweifelhaft, da dieselbe auch ebenso gut durch die im Blatte vorhandene Eichengerbsäure und das Phloroglucin bewerkstelligt werden könnte, ja theilweise auch sicherlich bewerkstelligt wird.

Schliesslich sei noch auf die Zusammensetzung des käuflichen Thees hingewiesen, wie sie von KÖNIG als Mittel von 16 Analysen festgestellt wurde.

Wasser %	N. Substanz %	Theïn %	Aether. Oel %	Fett. chlorophyll. Wachs %	Gummi u. Dextrin %	Gerbsäure %	Sonstige N-freie Stoffe %	Holzfaser %	Asche %
11.49	21.22	1.35	0.67	3.62	7.13	12.36	16.75	20.30	5.11

Die procentische Zusammensetzung der Theeasche gestaltet sich im Mittel aus 5 Analysen nach KÖNIG:

Asche in d. Trockensubstanz %	Kali %	Natron %	Kalk %	Magnesia %	Eisenoxyd %	Phosphorsäure %	Schwefelsäure %	Kieselsäure %	Chlor %
5.48	24.67	19.42	8.87	6.18	9.29	13.28	7.00	9.82	1.79

Cacaobohne.

Theobroma Cacao L., ein Baum aus der Familie der Büttneriaceae, ist die Stammpflanze des Cacaosamens oder der Cacaobohne. Ursprünglich in den Wäldern des Amazonenstroms, des Orinoco und ihrer Nebenflüsse bis etwa 400 m hinauf wild wachsend [2]), wird der Baum jetzt hier und auch sonst im tropischen Erdgürtel allenthalben im Grossen cultivirt. Die beerenartige gerippte, nach Grösse und Form einer gelben Gurke ähnelnde Frucht enthält in einem säuerlichen, schleimigen Fruchtbreie zahlreiche Samen. Diese werden isolirt und entweder direct an der Sonne getrocknet (ungerotteter Cacao) oder vorerst einer durchschnittlich 6-tägigen Gährung überlassen und dann an der Sonne getrocknet (gerotteter Cacao). Ungerotteter Cacao schmeckt bitter und herb, gerotteter milde und süss-aromatisch.

---

zur Anschauung. Es besteht aus 5 Theilen Chloralhydrat, 2 Theilen Wasser und Jod im Ueberschuss.

1) Verdünnte Phloroglucinlösungen, mit salpetersaurem Toluidin gemischt und mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Kalium oder salpetersaurem Natrium versetzt, färben sich zuerst gelblich, dann orangeroth und geben endlich zinnoberrothen Niederschlag. WESELSKY, Berichte d. d. chem. Ges., 8, 967, und 9, 216.

2) A. DE CANDOLLE, l. c. S. 393.

Die Cacaosamen des Handels bestehen, abgesehen von der den Samen deckenden Schichte des Fruchtmusses[1]), aus der braunen Samenschale und dem Embryo; ein Endosperm fehlt.

Samenhaut. Die leicht abziehbare Samenhaut setzt sich aus zwei Schichten zusammen, einer derberen äusseren und einer sehr zarten inneren, welch' letztere als ein durchscheinendes Häutchen dem Embryo anliegt und an verschiedenen Stellen Fortsätze in denselben hineintreibt, so dass die Keimblätter in Folge dessen leicht in unregelmässige Stücke zerbersten.

Was die äussere braune Schichte anbelangt, so besteht sie der Hauptsache nach aus stark plattgedrücktem, braunwandigem Celluloseparenchym, welches stellenweise von zarten Gefässbündeln durchsetzt wird. Innerhalb dieser Haut liegt gegen die Innenseite zu eine einschichtige Lage von stark verholzten isodiametrischen Sklerenchymzellen.

Bei Präparation im Wasser kann diese Schichte leicht übersehen werden, bei Behandlung mit Kalilauge oder einem Holzstoffreagens wird sie jedoch sofort deutlich.

Unmittelbar unter der Samenschalenepidermis liegen sehr grosse, tangential gestreckte Schleimbehälter, welche beim Eintrocknen des Samens vollständig collabiren und erst nach Zutritt von Wasser deutlich werden.

Hie und da trifft man in der äusseren Samenhaut Drusen von Kalkoxalat.

Die innere zarte Samenhaut stellt ein collabirtes, zwei-, stellenweise mehrschichtiges[2]) Celluloseparenchym dar, von oft undeutlicher cellulärer Structur.

In diesem Parenchym konnte ich hie und da Stärke und dreierlei krystallisirte Körper nachweisen (Fig. 3):

1. Scheinoctaëder und unvollkommen auskrystrallisirte Drusen von verschiedener Grösse und runder oder traubiger Form *a*, welche in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Gasblasenentwickelung löslich sind, in letzterer unter gleichzeitiger Bildung von Gypsnadeln. Wir dürfen dieselben daher als Kalkoxalat ansprechen (Fig. 3 $b b_1$).

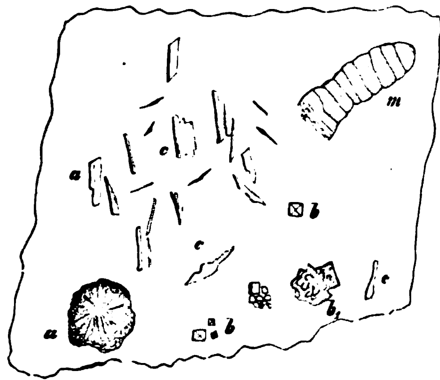


Fig. 3. Stück der inneren Cacao-Samenhaut. Gewöhnlich haften derselben Pilzsporen, Pilzhyphen und die MITSCHERLICH'schen Körper *m* an. Sie zeigt bei Präparation in Wasser keine deutliche celluläre Structur. Dagegen lassen sich leicht dreierlei krystallisirte Körper unterscheiden: 1. Fettsphärite *a*, 2. Einzelkrystalle *b* und Drusen b_1 von Kalkoxalat und 3. prismatische Krystalle unbekannter Natur *c*. Vergr. 250.

---

1) Vergl. diesbezüglich TSCHIRCH's Beschreibung: Ueber den anat. Bau des Cacaosamens. Archiv d. Pharmacie, 1887, S. 605.

2) J. MOELLER, l. c. S. 322.

2. Neben dem Kalksalz kommen hie und da oft ziemlich grosse kugelige Sphärokrystalle von Fett *a* vor, welche den Drusen von oxalsaurem Kalk ähneln (Fig. 3*a*).

3. Endlich enthält das Parenchym stellenweise zahlreiche prismatische, von Vogel[1]) zuerst beschriebene Krystalle *c* (Fig. 3*c*), die man bisher übereinstimmend für Theobromin zu halten geneigt war. Aus Theobromin bestehen nun diese Krystalle, wie ich mich überzeugte, sicherlich nicht. Sie verschwinden nämlich selbst nach mehreren Stunden in heissem Wasser nicht, verfliessen in concentrirter Salpetersäure zu farblosen und in concentrirter Schwefelsäure zu grünlich-braunen Tropfen, Eigenschaften, die jedenfalls nicht für Theobromin sprechen, da dieses in heissem Wasser leicht löslich ist und in den beiden genannten Säuren rasch ohne Rückstand in Lösung geht.

Auch Theobromin ist in der Samenhaut enthalten, doch muss die vorhandene Menge, nach der Reaction mit Goldchlorid zu schliessen (siehe weiter unten), eine bedeutend geringere als im Keimling sein.

Die äussere braune Samenhautschichte führt reichlich Gerbstoff, die innere zarte nur Spuren davon.

Der Embryo. Innerhalb der Samenschale liegt der Embryo, dessen fleischige dunkelviolette oder schwarzbraune Cotylen auf einer kurzen radicula aufsitzen und nahezu den ganzen Samenkern repräsentiren.

Die Cotylen werden von zarten Epidermiszellen bedeckt, die namentlich an den inneren Partien der Keimblätter häufig in mehrzellige, wurmartige, braune Haare, die sogenannten Mitscherlich'schen Körper auswachsen (Fig. 3*m*). Diese Haare haften häufig auch der inneren Samenhaut an, ohne aber aus ihr, wie Schimper[2]) zuerst richtig erkannt hat, zu entspringen.

Abgesehen von dieser Oberhaut und den zarten Gefässbündeln bestehen die Cotylen ganz und gar aus einem zartwandigen, von Reservestoffen strotzenden Parenchym, das den wesentlichen Bestandtheil des im Handel vorkommenden Cacaopulvers und der daraus dargestellten Chocolade ausmacht. Diese Parenchymzellen mit den dazwischen eingestreuten gleich zu besprechenden Farbstoffzellen und die Mitscherlich'schen Körperchen bilden die Leitfragmente des Cacao.

Bevor wir auf den Inhalt der Embryozellen eingehen, wollen wir zuerst nachsehen, welche Stoffe die Chemiker bei ihren Analysen aufgefunden haben. Nach älteren Analysen von Tuchen und Mitscherlich enthalten[3]):

	Wasser %	Stickstoffsubstanz %	Theobromin %	Fett %	Cacaoroth %	Schleim %	Stärke %	Huminsäure %	Sonstige N-freie Stoffe %	Holzfaser %	Asche %
1. Ungehülste Bohnen	6.59	(7.31)	0.75	38.75	5.99	0.96	(0.52)?	8.29	2.52	(25.20)?	3.12
2. Enthülste Bohnen	5.36	14.13	1.66	46.67	3.46	Zucker 0.60	14.56	1.93		(8.07)?	3.56

1) l. c. S. 84.
2) l. c. S. 54.
3) König, l. c. Bd. II, S. 489.

Die vorstehende Tabelle giebt einen beiläufigen Ueberblick über die Zusammensetzung der Cacaobohne, ich sage einen beiläufigen, da gewisse Bestimmungen, wie z. B. die der Stärke bei unenthülsten Bohnen, schon auf Grund des mikroskopischen Befundes als unrichtig bezeichnet werden müssen. Daher mögen noch folgende genauere von König[1]) herrührende Analysen hier Platz finden.

1. Enthülste Cacaobohnen (Kerne).

	Wasser[2]) %	Stickstoff-substanz %	Fett %	Stärke[3]) %	Sonstige N-freie Stoffe %	Holzfaser %	Asche %
Mittelwerth aus 8 Analysen verschiedener Sorten	3.25	14.76	49.00	13.31	12.35	3.68	3.65
Grenzwerthe	2.95 bis 4.04	13.19 bis 16.25	46.18 bis 52.14	11.56 bis 15.13	8.82 bis 18.50	3.34 bis 4.20	3.21 bis 4.21

2. Cacaoschalen.

	Wasser %	Stickstoff-Substanz %	Fett %	N-freie Extract-Stoffe %	Holzfaser %	Asche %
Mittelwerth aus 8 Analysen verschiedener Sorten	7.83	14.29	6.38	43.79	14.69	7.12
Grenzwerthe	6.40 bis 9.11	11.68 bis 15.44	4.23 bis 10.75	35.29 bis 48.01	12.79 bis 18.00	6.06 bis 8.32

3. Gehalt an Theobromin.

	Kerne	Schalen
	100 Theile, bei 100 ° C getrocknet, enthalten an Theobromin	100 Theile, bei 100 ° C getrocknet, enthalten an Theobromin
Mittelwerth aus 6 Analysen verschiedener Sorten .	1.56 %	0.76 %
Grenzwerthe	1.34—1.66 %	0.42—1.11 %

1) l. c. Bd. II, S. 489—490.
2) Wassergehalt nach dem Trocknen bei 60° — 70° C.
3) d. h. in Zucker überführbare, auf Stärke berechnete Stoffe.

Nach den vorhergehenden Tabellen enthält die enthülste Bohne, d. h. der Embryo, der Hauptmasse nach Fett, stickstoffhaltige Substanzen, ferner Stärke, Farbstoff und endlich Theobromin, jenes Alkaloïd, dem die Cacaobohne ihre Bedeutung als nervenerregendes Genussmittel verdankt. Der Nachweis aller dieser Stoffe gelingt unter dem Mikroskope leicht, überdies auch der von Glykose und Gerbstoff.

Mikrochemie des Embryo.

Ein Schnitt durch den Samenkern weist zweierlei zartwandige Parenchymzellen auf, farblose und rothviolett gefärbte (Fig. 4 *a* u. *b*). Die ersteren bilden die Mehrzahl, die letzteren liegen dazwischen eingestreut. Die Zellwände beider reagiren direct auf Cellulose.

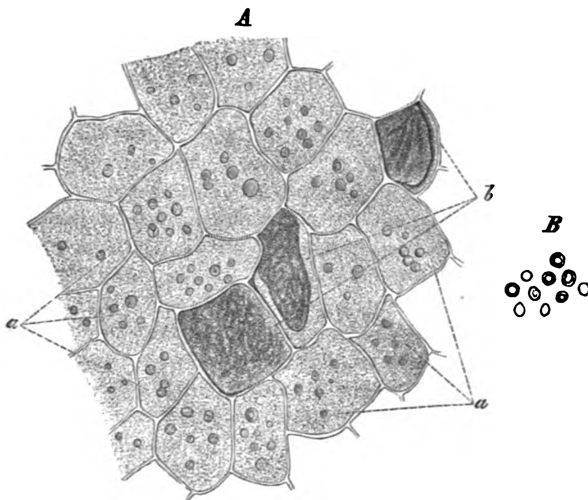


Fig. 4. Cacao. A Parenchym des Keimlappens nach Entfernung des Fettes und Behandlung mit Jod-Chloralhydrat. *a* Parenchymzellen mit Stärke. *b* Parenchymzellen mit Cacaoroth. B Aleuronkörner aus den Parenchymzellen mit Globoïden. Vergr. 350.

Die farblosen Zellen enthalten einen Klumpen, der vorzugsweise aus Fett besteht und nichts anderes als die von den Chemikern aus der Cacaobohne dargestellte Cacaobutter ist. Das Fett löst sich in Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, lässt sich mit Ammoniak-Kalilauge leicht verseifen und speichert stark Alkanna.

Behandelt man Schnitte mit weingeistigem Chloralhydrat, so werden die Zellen immer durchscheinender und lassen das Fett dann innerhalb der meisten Zellen in Form von kleinen Nadeln erkennen. Dass das Fett zum Theil wenigstens auskrystallisirt in den Zellen vorliegt, davon kann man sich auch leicht mittelst des Polarisationsmikroskopes überzeugen. In Folge des grossen Fettgehaltes brennt die Cacaobohne wie ein Talglicht.

Stärke. Hat man das Fett aus dem Schnitt durch Petroläther oder ein anderes Lösungsmittel entfernt, so treten im Zellinhalte deutliche kleine Körnchen auf, die sich mit Jodchloralhydrat blauviolett oder mit

Jodjodkalium schwarzblau färben. Mit diesen Reagentien gelingt es leicht, die Stärke direct zur Anschauung zu bringen, ohne dass es nothwendig wäre, erst das Fett zu entfernen. Dagegen bewirken andere Jodpräparate, wie Jodwasser oder Jodtinctur, nur sehr langsam Blaufärbung.

Die Stärkekörner verkleistern im Wasser und in Kalilauge nur unvollkommen, vollends erst, wenn man mehrere Minuten kocht.

Die Stärkekörner sind kugelig, zumeist einfach, seltener zusammengesetzt (1 – 3). Sie sind kleiner als die Stärkekörner vom Reis.

In der Epidermis des Keimlings fehlt Stärke, an Stelle derselben treten braune Aleuronkörner auf.

Neben den Stärkekörnern finden sich in zahlreichen Zellen gewöhnlich ein oder selten zwei runde, den Amylumkörnern in Form und Grösse ähnelnde farblose Körner vor, die ich nach ihrem ganzen Verhalten für Aleuronkörner erklären muss. Ihrer Aehnlichkeit mit Stärkekörnern wegen sind sie in Schnitten direct nicht zu erkennen. Man kann sich jedoch von ihrer Gegenwart leicht dadurch überzeugen, dass man dünne Schnitte in Petroläther durch längeres Liegenlassen vollständig entfettet und dann im Wasser einige Minuten kocht, wobei die Stärkekörner völlig verkleistern. Unterm Mikroskop sieht man jetzt innerhalb der Zellen die Aleuronkörner. Sie färben sich mit MILLON-schem Reagens schwach ziegelroth und enthalten in ihrem Innern ein relativ sehr grosses Globoïd, welches sich in verdünnten Säuren ohne Aufbrausen löst und in der Asche als ebenso grosses Kügelchen zurückbleibt.

Diese Globoïde verleihen der Asche der Cacaobohne ein äusserst charakteristisches Aussehen (Fig. 5). Man bemerkt nämlich in Aschenpräparaten, zumal wenn man dieselben durch kurzes Erhitzen von Schnitten an Platinblech gewonnen, neben formlosen Bestandtheilen Hunderte von farblosen, grauen oder kohlschwarzen Kügelchen oder Globoïden. Die farblosen lösen sich in verdünnten Säuren, die nicht vollständig veraschten, noch schwärzlichen bleiben vollständig oder theilweise ungelöst, gehen aber schliesslich leicht in Lösung, wofern sie durch weiteres Glühen vollends verascht werden.

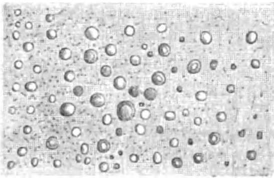


Fig. 5. Asche des Cacao-Embryo. Die Kügelchen sind Globoïde. Vergr. 350.

Die Cacao - Aleuronkörner innerhalb des embryonalen Parenchyms erwecken deshalb unser Interesse, weil sie in den Zellen zumeist nur in der Einzahl (Solitär) auftreten, weil sie sehr grosse, relativ viel grössere Globoïde besitzen, als die ihrer grossen Globoïde bekannten Vitis-Aleuronkörner, und endlich weil sie, mit concentrirter Kalilauge längere Zeit in Contact und stark erwärmt, eine rothbräunliche, schmutzig-violette oder schmutzig-blaue Färbung annehmen [1]).

Ich halte das massenhafte Auftreten der Globoïde in der Asche und die Färbung der Aleuronkörner mit heissem Kali für gute diagnostische Merkmale des Cacao, dies umsomehr, da beide an den kleinsten Mengen von echten Cacaopräparaten (Pulver, Chocolade) festzustellen sind.

---

1) Die Solitäre von Vitis verhalten sich bei längerem Erwärmen mit Kali ganz ähnlich.

Eiweiss. Der Zellinhalt enthält zweifellos auch Eiweiss, denn die MILLON'sche und die Xanthoproteïnreaction treten, wenn auch durch nebenhergehende Reactionen etwas gedeckt, ein.

Gerbstoff. Die Zellen enthalten Gerbstoff, der durch Eisensalze schmutzig-blaugrün gefärbt wird.

Zucker. Der Zellinhalt reducirt FEHLING's Lösung.

Theobromin, $C_7 H_8 N_4 O_2$, bildet kleine, farblose, rhombische Krystalle von sehr bitterem Geschmack. Im Wasser und Alkohol löst es sich schwer, etwas leichter in Chloroform und Amylalkohol, gar nicht in Petroläther. Unterm Mikroskop ist direct von dem Alkaloïd nichts zu sehen. Auch wenn der grösste Theil des Fetts durch Petroläther, in welchem sich Theobromin nicht löst, entfernt wurde, gewahrt man nichts von Theobrominkryställchen.

Ich vermuthete, dass man das Alkaloïd in Krystallform wird erhalten können, wenn man Schnitte durch die Bohne in einen Tropfen Wasser legt, zum Sieden erhitzt und dann den Tropfen verdampfen lässt. Thatsächlich werden bei dieser Procedur am Rande des Rückstandes mitunter kleine wetzsteinartige Kryställchen von Theobromin sichtbar, aber die Methode erscheint mir, da sie bald positive, bald negative Resultate giebt, doch zu unsicher, als dass ich sie empfehlen könnte.

Schliesslich versuchte ich, ausgehend von dem Gedanken, dass sich mit Rücksicht auf die nahe Verwandtschaft des Theobromins mit dem Kaffeïn — das erstere ist Dimethylxanthin, das letztere Trimethylxanthin — das Theobromin in analoger Weise wie das Kaffeïn wird nachweisen lassen, mein Glück wieder mit dem Goldchlorid. Diese Versuche führten denn auch zu befriedigenden Resultaten.

Fügt man zu einem Theobrominkryställchen ein Tröpfchen concentrirte Salzsäure und giebt man nach einiger Zeit ein ebenso grosses Tröpfchen Goldchlorid hinzu, so treten, sobald ein Theil der Flüssigkeit verdampft ist, am Rande des Tropfens allenthalben lange, gelbe Nadeln auf, zuerst einzeln, dann in divergirenden Büscheln, schliesslich in fadenartigen oder strauchartigen Aggregaten, ähnlich so wie bei entsprechenden Versuchen mit Kaffeïn. Die baumartigen und strauchartigen Kystallaggregate scheinen mir zwar besonders bei der Theobrominverbindung zu entstehen, allein der Unterschied ist nicht immer durchgreifend und in Folge dessen nicht sicher, um auf Grund dieses Merkmals Kaffeïn von Theobromin zu unterscheiden.

Ganz derselbe Versuch lässt sich nun anstatt mit reinem Theobromin mit Schnitten aus der Cacaobohne machen, auch hier erhält man gelbe Nadeln von demselben Aussehen und denselben Eigenschaften. Es ist dies wohl zweifellos die Verbindung $C_7 H_8 N_4 O_2 HCl . AuCl_3$, nämlich jene Doppelverbindung, welche E. SCHMIDT[1]) bereits vor längerer Zeit dargestellt hat.

Die Reaction gelingt mit dem kleinsten Stück des Samenkerns, sie gelingt auch mit der Samenschale, hier aber weniger deutlich, da ja das Theobromin in viel geringerer Menge vorhanden ist. Echte Cacaopräparate, auch wenn nur in kleinen Mengen vorhanden, geben prompt die Reaction auf Theobromin. Ob das Theobromin in diesen beiderlei Zellen des Embryo, den farblosen sowohl als in rothgefärbten, vorkommt, oder nur in den einen von beiden, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, da

1) LIEBIG's Annalen der Chemie, Bd. CCXVII, S. 292.

das Theobromin nicht in der Zelle selbst als Goldsalz niedergeschlagen werden kann. Jedenfalls dürfte das Alkaloïd in der Mehrzahl der Embryozellen seinen Sitz haben.

Nach ERNST SCHMIDT[1]) enthält die Cacaobohne auch geringe Mengen von Kaffeïn, die jedoch aus den bereits oben angedeuteten Gründen mikrochemisch neben dem Theobromin nicht nachgewiesen werden können.

Die farbigen Zellen, welche dem Cacao die charakteristische Farbe ertheilen, werden von einer glasigen, violetten, rubinrothen oder rothbraunen Masse vollständig erfüllt, welche von MITSCHERLICH als Cacaoroth bezeichnet wurde. Ueber die Löslichkeit dieses Körpers lauten die Angaben sehr verschieden. Nach meinen Beobachtungen lösen sich die Farbstoffklumpen langsam in Wasser, Alkohol und Glycerin. Sie färben sich in verdünntem Eisenvitriol blau, in Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure) verschieden roth, in Kalilauge grün und in Ammoniak blau. Cacaoroth, das mit irgend welchen Säuren eine Rothfärbung angenommen hat, wird mit Kalilauge wieder grün, mit Ammoniak blau.

Nach diesen Reactionen verhält sich das Cacaoroth ähnlich so wie das im Pflanzenreiche so weit verbreitete Anthokyan oder Blumenblau. Das Verhalten Säuren und Alkalien gegenüber stimmt wenigstens hier wie dort im Wesentlichen überein. Die Aehnlichkeit scheint übrigens keine bloss äusserliche zu sein, sondern es dürften hier wirklich zwei verwandte Farbstoffe vorliegen. Bekanntlich hat A. WIGAND[2]) durch eine Reihe anatomischer und physiologischer Untersuchungen zwar nicht bewiesen, wohl aber sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Anthokyan entweder aus einem Gerbstoff hervorgeht oder vielleicht gar ein Gerbstoff ist.

Nach MITSCHERLICH entsteht nun das Cacaoroth ebenfalls erst nachträglich durch Oxydation an der Luft aus einem gerbstoffartigen Körper, wofür wenigstens die Reaction mit Eisensalzen spricht. Deshalb halte ich es für wahrscheinlich, dass Cacaoroth und Anthokyan zur selben Stoffgruppe, wahrscheinlich zu den Gerbstoffen, gehören dürften.

Die Frucht des schwarzen Pfeffers.

Die Stammpflanze des schwarzen Pfeffers, Piper nigrum L., gehört zur Familie der Piperaceen, deren Vertreter sich häufig durch scharf schmeckende und aromatische Stoffe auszeichnen. So Piper methysticum Forst. (Kawapflanze), Piper Jaborandi Vell., Chavica Piper L., Cubeba Piper L. und andere.

Keine Pfefferart spielt aber eine so grosse Rolle als Gewürz wie der schwarze Pfeffer. Derselbe ist in Ostindien einheimisch und wird hier in grossartigem Maasstabe, in geringer Menge auch im tropischen Amerika auf Stangen, ähnlich so wie der Hopfen bei uns, cultiviert.

Die anfangs grünen, dann rothen, schliesslich gelben Früchte repräsentieren einsamige kugelige Beeren, die zu 20—30 an herabhängenden Aehren aufsitzen.

Man unterscheidet schwarzen und weissen Pfeffer. Schwarzen

1) l. c. S. 306. Ueber das Vorkommen von Kaffeïn im Cacao.

2) Botanische Hefte II.

Pfeffer nennt man die nicht ganz reifen, getrockneten und hiedurch schwarz gewordenen Früchte, weissen, die reifen, ihres Pericarps theilweise beraubten Beeren [1]).

Bau und Chemie der Pfefferfrucht.

Schneidet man eine Beere quer durch, so gewahrt man aussen eine schwarze Zone, bestehend aus Pericarp mit der daran hängenden dünnen Samenschale, und innerhalb derselben das helle, gewöhnlich gelblichweisse, im Innern hohle Nährgewebe, das bekanntlich bei den Piperaceen aus einem mächtigen Perisperm und einem kleinen, den winzigen, zumeist wegen der frühzeitigen Einsammlung des Pfeffers nicht entwickelten [2]) Embryo umschliessenden Endosperm besteht. Der Keimling liegt an der Spitze der Frucht.

I. Die Fruchthaut weist auf Querschnitten von aussen nach innen folgende Schichten auf:

a) Eine braune kleinzellige Epidermis.

b) Eine Schicht gelber verholzter, zumeist radial gestreckter Steinzellen. Die Schicht ist bald einfach, bald mehrfach, ihre Zellen besitzen ein kleines Lumen mit braunem Inhalt.

c) Ein den grösseren Theil des Pericarps einnehmendes braunes Parenchym. Die äussere dickere Partie desselben setzt sich aus zartwandigen Zellen zusammen, welche stellenweise feinkörnige Stärke enthalten. Nicht selten treten darin auch ziemlich grosse Oel-Harzzellen und nach innen zu Gefässbündel auf. Die innere Partie ist grosszelliger, etwas verholzt, stärkefrei und ihr innerster Theil reich an ätherischem Oel. Während hier das Oel nur wenig verharzt erscheint, ist dies in dem äusseren Parenchym in hohem Grade der Fall.

d) Nach innen wird die Fruchthaut durch eine sehr charakteristische ein- oder zweifache Lage von verholzten Steinzellen abgegrenzt. Bezeichnend für dieselben ist die einseitige Verdickung, wodurch sie auf dem Querschnitt der Fruchthaut ein hufeisenartiges Aussehen erhalten.

II. Die Samenhaut besteht aus zwei Schichten, einer dünnen braunen, deren celluläre Structur nur auf Tangentialschnitten deutlich hervortritt, und einer farblosen, etwas dickeren, aus tangentialgepressten Zellen zusammengesetzten Schicht.

Die braune Haut wird mit verdünntem Eisenvitriol und anderen Eisenpräparaten schwarzblau, enthält daher Gerbstoff. Sie ist das einzige gerbstoffführende Gewebe der Pfefferfrucht, alle anderen Gewebe sind gerbstofffrei.

Die farblose Samenhaut strotzt von Eiweiss. Ihr Inhalt färbt sich mit MILLON's Reagens tief roth, mit Salpetersäure gelb, mit Zucker + Schwefelsäure rosenroth und mit Kupfersulfat und Kalilauge schön violett.

Das Nährgewebe setzt sich aus dünnwandigen polygonalen

---

1) Weisser Pfeffer braust, mit Mineralsäuren oder Essigsäure behandelt, häufig auf. Die Früchte werden nämlich, bevor ihnen die Pericarpien abgezogen werden, zuvor, um die Ablösung zu beschleunigen, durch 2 Wochen in Meer- oder Kalkwasser eingelegt. Hierbei imprägniren sich die Körner offenbar mit kohlensaurem Kalk.

2) F. A. FLÜCKIGER, Pharmakognosie des Pflanzenreichs, 1883, 2. Aufl., S. 863.

Stärkeparenchymzellen zusammen, zwischen welchen ähnlich gestaltete Zellen mit gelbem Inhalt liegen, Zellen, die ich im Folgenden als Harzpiperinzellen bezeichnen werde (Fig. 6 *b*).

a) Die Stärkeparenchymzellen (Fig. 6 *a*) sind derartig mit Stärke vollgepfropft, dass man von ihren dünnen Cellulosezellwänden und ihrem Plasma direct fast gar nichts sieht. Präparirt man einfach im kalten Wasser, so erhält man den Eindruck, als ob die Zellen von dicht gelagerten, ungemein kleinen, zumeist vieleckigen, kaum 0.006 mm grossen Stärkekörnern (Fig. 6 *d*) erfüllt wären. In Folge dessen erscheint der ganze Zellinhalt fein granulirt. Beim gelinden Erwärmen des im Wasser liegenden Präparates und bei leichtem Druck zeigt sich jedoch alsbald, dass die Zellen eigentlich von rundlich-polygonalen, ziemlich grossen (etwa 0.01 bis 0.02 mm) zusammengesetzten Stärkekörnern erfüllt sind, zwischen welchen ein ungemein zartes Protoplasmanetz ausgespannt erscheint (Fig. 6 *c*). Die grossen Körner zerfallen leicht in die winzigen Bruchkörner. Die Stärke macht, wie ein Blick ins Mikroskop lehrt, den Hauptbestandtheil der ganzen Pfefferfrucht aus.

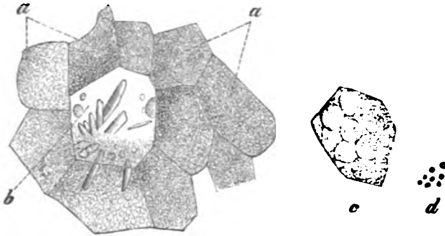


Fig. 6. Nährgewebe der Pfefferfrucht, im Wasser präparirt. *a* Stärkeparenchymzellen. *b* Harzpiperinzelle mit Piperinkrystallen. *c* Eine einzelne Stärkeparenchymzelle mit den zusammengesetzten Stärkekörnern. *d* Theilkörner. Vergr. 250.

Eiweiss. Zwischen den Stärkekörnern liegt ein leicht zu übersehendes eiweissreiches Plasmanetz.

Glycose fehlt im Stärkeparenchym und in der Pfefferfrucht überhaupt.

b) Die Harz-Piperinzellen (Fig. 6 *b*). Von den Chemikern wurden bisher mit Sicherheit im Pfeffer als besondere Stoffe nachgewiesen: ein scharfes Harz, ein dem Terpentinöl ähnliches ätherisches Oel, auch Pfefferöl [1]) genannt, und das Alkaloïd Piperin [2]). Den scharfen Geschmack bedingt das Harz, den Geruch wahrscheinlich das Pfefferöl, das Piperin selbst ist in wässeriger Lösung nahezu geschmacklos, in alkoholischer Lösung aber schmeckt es merkwürdigerweise pfefferartig scharf.

Alle die genannten Stoffe kommen innerhalb des Nährgewebes nur in den durch ihren gelben Inhalt ausgezeichneten Zellen vor. Das Weichharz findet sich auch in der Fruchthaut, und zwar in den schon erwähnten Oel-Harzzellen. Daher schmeckt auch die Schale scharf. Das Weichharz, ein Gemisch von Harz und ätherischem Oel, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser, wie dies eben für eine Harzlösung charakteristisch ist, milchig getrübt.

1) Dumas, Annalen der Pharmacie, XV, 159.

2) Nach W. Johnstone (Chem. Centralblatt, 1889, I. Bd., S. 481) soll im schwarzen Pfeffer auch Piperidin fertig gebildet vorkommen (0.21 — 0.77 %).

Die Menge des im Pfeffer vorkommenden **Piperins** wurde früher ziemlich unterschätzt. Neuere genauere Untersuchungen [1]) haben für verschiedene Pfeffersorten folgende Werthe angegeben:

		Piperin
Pfeffer von Sumatra	8.56 %	im Mittel 8.10 %
	8.06 „	
	8.80 „	
	7.06 „	
Singapore weiss		7.15 %
„ schwarz		9.15 %
Penang		5.24 %

Das Piperin, $C_{17} H_{19} NO_3$, das charakteristische Alkaloïd des schwarzen und langen (**Piper longum Rumph**) Pfeffers und das der Früchte von **Cubeba Clusii Miquel** kommt ausschliesslich in den gelben Zellen, und zwar gelöst im ätherischen Oel vor. Durch einige einfache Kunstgriffe ist es mir gelungen, das Piperin deutlich unterm Mikroskop zur Anschauung zu bringen. Ich verfahre folgendermaassen:

1. Ein oder mehrere Schnitte werden auf den Objectträger gelegt und ein Tropfen absoluter Alkohol hinzugefügt. Der Alkohol nimmt das Piperin auf. Merkwürdigerweise scheidet sich dasselbe nach dem Verdampfen des Alkohols nicht in Krystallen aus. Setzt man jedoch, sobald etwa die Hälfte des Tropfens sich verflüchtigt, einen grösseren Tropfen destillirtes Wasser hinzu, so entsteht in Folge der Abscheidung des Harzes und des Piperins eine milchige Trübung, aus welcher $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde darauf das Alkaloïd in zahlreichen [2]) farblosen, nadel-, säulen-, peitschen- und säbelartigen Krystallen herausfällt [3]).

---

1) P. Gazeneuve und O. Caillot, Bull. soc. chimie [2], 27, 290. Ein Referat darüber im Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie für 1877, S. 821.

2) Wer je die grosse Menge von Piperinkrystallen in einem solchen Tropfen gesehen, und wer sich vergegenwärtigt, dass die Piperinmenge im Pfeffer oft über 9 % beträgt, wird sich wohl kaum der Ansicht verschliessen können, dass die gang und gebe Ansicht, die Alkaloïde der Pflanze seien aus dem Stoffwechsel ausgeschiedene Secrete und dienen nur als Schutzmittel gegen Thierfrass, unberechtigt ist. Mir erscheint es wahrscheinlich, dass wir es in vielen Fällen in den Alkaloïden entweder mit Reservestoffen oder stickstoffhaltigen Körpern zu thun haben, die eine ähnliche Rolle im Stoffwechsel der Pflanze spielen dürften, wie etwa das Asparagin.

3) Nach diesem Verfahren kann sich jeder selbst grössere Mengen ziemlich reinen Piperins leicht und rasch verschaffen. Man hat nur nöthig, eine Messerspitze echten Pfefferpulvers in der Eprouvette mit etwa 3—4 ccm abs. Alkohol einige Zeit stehen zu lassen, zu filtriren und schliesslich zur alkoholischen Lösung dest. Wasser hinzuzugiessen. Nun fällt Harz und Piperin als milchiger Niederschlag heraus; das letztere scheidet sich

Dieselben bestehen nach ihrer Löslichkeit, ihrem Verhalten gegenüber Schwefelsäure und ihren sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft aus Piperin (Fig. 7).



Fig. 7. Piperinkrystalle aus der Pfefferfrucht.

2. In noch einfacherer Weise konnte ich das Piperin direct unterm Mikroskop zur Anschauung bringen, indem ich zarte Schnitte auf den Objectträger legte, mit dem Deckglas zerdrückte und etwas zerrieb. Dabei tritt das ätherische Oel aus den gelben Zellen heraus, verdampft, selbst während das Deckglas auf dem Schnitt liegt, theilweise und lässt hierbei das Alkaloïd in zahlreichen winzigen, kurzen Krystallnädelchen herausfallen. Auch diese zeigen alle Eigenschaften des Piperins.

3. Viel grössere Krystalle schiessen in den Präparaten und zwar innerhalb der gelben Zellen oder in deren Umgebung an, wofern dünne Schnitte in Wasser oder Glycerin unter Deckglas eingelegt und dann (bei Verwendung von Wasser) in feuchtem Raume mehrere Stunden aufbewahrt werden. Schnitte, welche unter Deckglas im Wasser gedrückt und zerrieben werden, lassen schon innerhalb der ersten $^1/_4$ Stunde die Piperinkrystalle erkennen [1]).

---

kurze Zeit darauf in grossen, schon mit freiem Auge sichtbaren, anscheinend nadelförmigen Krystallen ab. Die Krystalle sinken zu Boden, durch Absaugen der harzhaltigen Flüssigkeit und Waschen der Krystalle mit Wasser erhält man farbloses krystallisirtes Piperin. Genau dieselben Krystalle erhält man, wenn man absolut reines Piperin in Alkohol löst und in der eben angegebenen Weise abscheidet.

1) Vogl (l. c. S. 101) und T. F. Hanausek (Dammer, Illustr. Lexikon der Verfälschungen etc., Leipzig 1885, S. 12) haben offenbar diese Krystalle schon gesehen, ohne aber die Bedingungen ihrer Entstehung zu erkennen und ihre Natur zu erweisen.

Geht schon aus den vorhergehenden Beobachtungen mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass das Piperin im Perisperm ausschliesslich in den gelben Zellen seinen Sitz hat, so folgt dies noch bestimmter aus folgender Thatsache. Das Piperin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rubinrother [1]) oder tiefblutrother Farbe. Werden Piperinkrystalle mit concentrirter Schwefelsäure am Objectträger behandelt, so entsteht sofort um dieselben ein safran- oder tiefblutrother Hof, kurze Zeit darauf schlägt die Farbe allmählich in Purpurn, Grünlichgelb und schliesslich in Braun über. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe sofort. Diese Reaction lässt sich, wie ich mich vielfach überzeugte, sehr gut mikrochemisch verwerthen. Ein Schnitt durch das Nährgewebe des Pfeffers mit concentrirter Schwefelsäure betupft, färbt sich genau so wie Piperin, nämlich tief blutroth und zwar färben sich nur die gelben Zellen. Diese und nur diese führen also neben dem Weichharz auch das Piperin. Man könnte einwenden, dass die Rothfärbung nicht von dem Alkaloid, sondern von dem Harz herrühre und dieser Einwand hätte ja insofern eine gewisse Berechtigung, als sich viele Harze thatsächlich namentlich bei Gegenwart von Zucker mit Schwefelsäure roth färben. Allein, wenn dem auch so wäre, so lehrt doch unser Versuch, dass in den Stärkezellen kein Piperin vorhanden ist. Da aber im Nährgewebe neben dem letztern nur noch gelbe Harzzellen vorkommen, so können nur diese das Alkaloïd enthalten. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass der gelbe Inhalt der Salpetersäure, dem Fröhde'schen Reagens [2]) und der Essigsäure gegenüber dasselbe Verhalten aufweist wie das Piperin. Letzteres löst sich in Salpetersäure mit orangerother Farbe, färbt sich mit Fröhde's Reagens sofort blau und löst sich leicht in Essigsäure.

In der Samenschale und der Fruchthaut konnte ich kein Piperin nachweisen.

Ich brauche wohl nicht besonders zu betonen, dass alle die angeführten mikrochemischen Reactionen auch mit echtem unverfälschten Pfefferpulver gelingen.

Senf.

Zur Bereitung des Senfpulvers und des Speisesenfs (Mostrichs) dienen in Europa die sämmtlich zu dem Kreuzblüthlern gehörigen Samen des weissen (Sinapis alba L.), des schwarzen (Brassica nigra Koch) und des russischen oder Sarepta-Senfs (Sinapis juncea Mayer).

A. Der weisse Senf. (Sinapis alba L.).

Der kuglige mattgelbe Same entbehrt wie bei allen Cruciferen eines Endosperms und besteht nur aus Samenschale und dem aus 2 ineinander gefalteten Keimblättern und dem Würzelchen aufgebauten Embryo.

Die Samenschale lässt folgende 6 verschiedene Schichten unterscheiden:

1. Eine glashelle Oberhaut, deren kurz prismatische Zellen auf

1) Beilstein III, l. c. S. 582.

2) Ich verwende eine concentrirte wässerige Lösung von molybdänsaurem Natrium, benetze damit den Schnitt und füge concentrirte Schwefelsäure hinzu.

Tang.-Schnitten 5—6eckig, auf Querschnitten nahezu rechteckig erscheinen und im Wasser gallertartig aufquellen. Im Wasser liegende Samen umgeben sich daher mit einer Gallerthülle und fühlen sich schleimig an.

2. Eine aus 2 Lagen bestehende Schichte relativ grosser leerer Parenchymzellen von etwas collenchymatischer Verdickung.

3. Eine sehr charakteristische Säulenschicht. Die Zellen derselben sind unten und seitlich stark verdickt, oben dünnwandig. Diese Zelllage tritt auch auf Tangentialschnitten sehr deutlich als ein dichtgefügtes kleinzelliges Gewebe hervor und gehört neben den Schleimzellen. der Epidermis zu den charakteristischen Bestandtheilen des Senfpulvers.

4. Eine dünne leicht zu übersehende, aus zusammengequetschten farblosen Zellen bestehende Schichte.

5. Eine einzige Lage plasmareicher Zellen (Plasmaschicht), welche sich mit MILLON's Reagens ziegelroth färben.

6. Ein auf dem Querschnitt anscheinend structurloser Streifen von collabirten, ziemlich derbwandigen Elementen.

Die Wände aller Schichten mit Ausnahme der Säulenschicht reagiren direct auf Cellulose. Die Säulenschichte ist etwas verholzt. Behandelt man Senfpulver mit Phloroglucin und Salzsäure, so tritt sie deutlich hervor, da sonst keine anderen verholzten Zellen vorkommen.

Der Embryo setzt sich der Hauptmasse nach aus sehr dünnwandigen Parenchymzellen zusammen, zwischen welchen ein, namentlich in den Blättern, reich verzweigtes Netz von Procambiumsträngen verläuft. Die Zellen enthalten im Fett eingelagerte Aleuronkörner und färben sich daher mit MILLON's Reagens intensiv roth [1]).

Der Bau der Samenschale [2]) und des Keimlings vom schwarzen Senf stimmen im Wesentlichen mit dem des weissen überein.

Nur ist die Schichte 2 grosszelliger und einschichtig, die Säulenzellen dunkelkastanienbraun und auch die darumliegende Zone pigmenthaltig. Die beiden letzteren enthalten Gerbstoff, sie werden nämlich mit Eisenchlorid schmutzigblau-braun [3]).

---

1) Dabei fiel mir auf, dass einzelne im Gewebe verstreut herumliegende Zellen sich auffallend intensiver und zwar mehr weinroth färbten, so zwar, dass sie namentlich bei schwächerer Vergrösserung förmlich herausleuchteten. Bei Behandlung mit Chlorzinkjod bräunten sich dieselben Zellen bedeutend weniger und stachen nun durch ihre hellere Farbe und ihren stärker lichtbrechenden Inhalt hervor.

Legt man Schnitte in Orcin + HCl und erwärmt man gelinde, so färben sich diese Zellen lebhaft roth.

Worauf diese Verschiedenheit der besagten Zellen zurückzuführen ist, konnte ich nicht eruiren.

2) Ueber den Bau der Brassica-Schalen vergl. v. HÖHNEL, Bau der Samenschalen der cultivirten Brassica-Arten in F. HABERLANDT's wiss. prakt. Untersuchungen, I, S. 171—202.

3) Diese dunkelbraune beim weissen Senf farblose Säulenschichte hinterlässt beim Veraschen häufig ein deutliches celluläres Skelett, das ausserordentlich reich an Eisenverbindungen zu sein scheint, denn es färbt sich mit gelbem Blutlaugensalz und etwas Salzsäure schön blau. Dasselbe finde ich bei Brassica Napus. Die Angabe A. JOHNSTONE's (Der Farbstoff in der Samenschale des Rapses, Brassica Napus, Nature, 1888, Vol. XXXIX, p. 15, — ein Referat darüber i. d. Naturw. Rundschau, 1889,

Der Same des weissen Senfs war Gegenstand zahlreicher chemischer Untersuchungen [1]). Diese haben mit Sicherheit bisher ergeben, dass in demselben von wichtigen Körpern vorkömmt: 1. Das Alkaloid Sinapin; 2. das Glykosid Sinalbin; 3. das Ferment Myrosin und 4. die Erucasäure.

Das Alkaloid findet sich als Rhodansinapin $C_{16}H_{23}NO_5$, CNHS vor [2]). Das letztere krystallisirt in glasglänzenden sternförmig angeordneten oder zu Warzen gruppirten Prismen, die sich zumal in warmem Wasser und Weingeist mit gelber Farbe lösen und sich mit Ferrisalzen röthen.

Die Salze des Sinapins werden durch die geringsten Spuren eines Alkalis, schon durch Brunnenwasser oder Tabakrauch intensiv gelb und durch Salpetersäure vorübergehend dunkelroth. Die Alkalien Kali, Natron, Kalkwasser, Barytwasser lösen den Körper fast momentan mit gelber Farbe auf. Desgleichen rufen die kohlensauren Alkalien und Erden, basisch-essigsaures und reines Bleioxyd Entfärbung hervor.

Mit Rücksicht auf diese und andere von Seiten der Chemiker [2]) festgestellten Reactionen, namentlich aber mit Rücksicht auf die in der Verbindung steckende Atomgruppe Rhodan, die mit Eisensalzen leicht Farbenreactionen giebt, hoffte ich das Rhodansinapin auch unterm Mikroskop nachweisen zu können. Meine diesbezüglichen Bemühungen waren aber nur theilweise von Erfolg gekrönt. Der Versuch des Alkaloid ähnlich so wie das Piperin in der Zelle zum Auskrystallisiren zu bringen oder durch Ferrisalze nachzuweisen, misslang ganz und gar. Die häufig citirte Angabe, dass Senfpulver (weisser Senf) durch Eisenchlorür blutroth werde (Hager), kann ich nicht bestätigen. Ich konnte weder an Schnitten unter Mikroskop noch an dem Senfpulver mit irgend welchen Eisensalzen Rothfärbung constatiren. Nur die Reaction mit Alkalien gelang. Sie ist in der That sehr empfindlich. Schon der Zusatz von schwachem Barytwasser oder die Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes zu einem im Wassertropfen liegenden oder etwas benetzten Schnitt genügen zum Hervorrufen der Gelbfärbung. Die Reaction gelingt am besten, wenn man den Schnitt in conc. Kalilauge legt, er färbt sich momentan intensiv gelb und beim Erwärmen tief orange. Schwarzer Senf giebt mit Kalilauge zwar Gelb- aber nicht Orangefärbung. Die Gelbfärbung hat auch praktisches Interesse, da sich beispielsweise der zur Verfälschung des Senfpulvers verwendete Leinsame mit Kali nicht gelb färbt. Mit Schnitten, die längere Zeit ($^1/_2$ Stunde) im Wasser lagen, versagt die Reaction nahezu ganz.

Die Färbung erscheint selbst bei 300maliger Vergrösserung unter Mikroskop besonders bei nicht zu dünnen Schnitten noch sehr deutlich. Der Einwand, dass die Gelbfärbung möglicherweise auch von Gerbstoffen herrühren könnte, trifft wohl nicht zu, da der Senfsame abge-

---

S. 67 —, dass die dunkelbraune Färbung der Brassica Napus-Samen von einem in die Zellhäute eingelagerten Ferriverbindung und zwar von Eisenoxyd oder Limonit herrühre, kann ich nicht beipflichten, da sich ja die braune Schicht direct mit angesäuertem Blutlaugensalz oder Rhodankalium färben müsste. Dies ist aber selbst nach Zusatz von Salpetersäure nicht der Fall.

1) Eine Zusammenstellung der betreffenden Litteratur bei Husemann-Hilger, l. c. S. 799.

2) Babo und Hirschbrunn, Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. VIII, 1852, S. 10—32.

sehen von jener Spur Gerbstoff, die sich unter der Säulenschichte der Samenschale mitunter vorfindet, völlig gerbstofffrei ist, und da sich die genannte minimale Gerbstoffquantität übrigens mit Kali gar nicht zu erkennen giebt. Dagegen muss zugestanden werden, dass die Färbung auch von dem Glykosid Sinalbin herrühren kann und gewiss auch herrührt, weil sich dasselbe Alkalien gegenüber ebenso verhält wie das Sinapin [1]). Wir sind demnach ausser Stande zu sagen, ob beide Substanzen in ein und derselben Zelle oder ob in verschiedenen Theilen des Keimlings vorkommen. Nur das Eine geht in Anbetracht der Thatsache, dass die Samenschale die Gelbfärbung mit Alkalien nicht annimmt, mit Sicherheit hervor, dass beide Substanzen nur im Embryo, nicht aber in der Samenschale liegen. Innerhalb der Zelle erstreckt sich die Gelbfärbung nur auf das Plasma bezw. die darin liegenden Aleuronkörner, das Fett bleibt, wie man namentlich an den austretenden Tropfen bemerken kann, völlig ungefärbt. Das Fett ist demnach frei von Sinalbin und Sinapin. Ueber die Localisation des Myrosins kann derzeit nichts Bestimmtes ausgesagt werden [2]).

Sowie in den bitteren Mandeln nach dem Verreiben der Samen mit Wasser das Ferment Emulsin eine Spaltung des Glykosids Amygdalin in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker bewirkt, in ganz analoger Weise wird bekanntlich auch das im weissen Senfsamen vorkommende Sinalbin beim Zusammentreffen mit dem Ferment Myrosin, von dem es im intacten Samen offenbar räumlich getrennt war, gespalten und hiebei in Sinalbinsenföl, saures schwefelsaures Sinapin und Traubenzucker zerlegt. Das Sinalbinsenföl stellt ein gelbgefärbtes Oel dar, das ausserordentlich scharf schmeckt und auf der Haut, wenn auch im geringeren Grade als das Allylsenföl, Blasen zieht. Das Oel ist nicht flüchtig, daher bleibt mit Wasser verriebenes weisses Senföl geruchlos.

Der Embryo ist reich an Eiweiss (Aleuron). Mit MILLON's Reagens wird derselbe tief roth.

Er ist ferner reich an verseifbaren Fett.

Der Embryo entbehrt völlig der Gerbstoffe.

Der Same enthält keine Glykose, keine Spur von Stärke und keine Kalkoxalat-Krystalle.

B. Der schwarze Senf. (Brassica nigra Koch.)

Der schwarze Senfsame lässt sich, obwohl er, wie bereits erörtert, im Wesentlichen bezüglich seines anatomischen Baues mit dem weissen übereinstimmt, doch auf den ersten Blick unterscheiden und zwar durch sein kleineres Volum, seine dunkelbraune Farbe, die im Lupenbilde deutlich hervortretende netzig-grubige Oberfläche und die dunklere, stellenweise grünliche Farbe des Embryo.

---

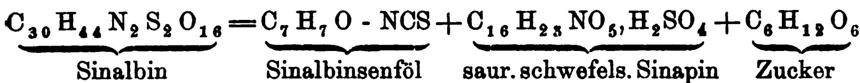
1) WILL und LAUBENHEIMER, Ueber das Glucosid des weissen Senfsamens. Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CIC, S. 150.

2) Vor Kurzem gelang es JOHANNSEN (Sur la localisation de l'émulsine dans les amandes, Annales des scienc. natur. Botan. sér. VII, T. VI, p. 118—126) zu zeigen, dass das Amygdalin und das Emulsin der Mandeln in verschiedenen Geweben localisirt erscheinen. Das Amygdalin liegt im Parenchym der Keimblätter, das Emulsin, welches man bei allen (den süssen und bitteren) Mandeln vorfindet, in den axilen Partien des Embryo und den Gefässbündeln der Cotyledonen.

Der Same enthält kein Sinalbin, dafür aber die demselben verwandte Myronsäure in Form des Kaliumsalzes, das Ferment Myrosin und Schwefelcyansinapin.

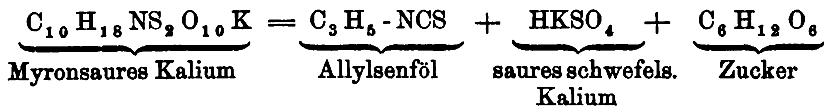
Schwarze Senfsamen riechen beim Zerreiben im Gegensatz zum weissen Senf auffallend stark, in Folge des Auftretens von Schwefelcyanallyl. Es bildet sich nämlich aus dem myronsauren Kalium unter Einwirkung des Myrosins neben Zucker und saur. schwefelsaurem Kalium das scharf schmeckende und riechende ätherische Senföl (Allylsenföl = Rhodanallyl = $C_3 H_5 NCS$), welches dem Senf den charakteristischen Geruch und Geschmack verleiht. In der Entstehung dieses Oels liegt der wesentliche Unterschied zwischen weissem und schwarzem Senf. Er offenbart sich am besten durch die beiden folgenden Gleichungen, die uns die Einwirkung des Myrosins veranschaulichen.

Weisser Senf.



$$\underbrace{C_{30} H_{44} N_2 S_2 O_{16}}_{\text{Sinalbin}} = \underbrace{C_7 H_7 O - NCS}_{\text{Sinalbinsenföl}} + \underbrace{C_{16} H_{23} NO_5, H_2SO_4}_{\text{saur. schwefels. Sinapin}} + \underbrace{C_6 H_{12} O_6}_{\text{Zucker}}$$

Schwarzer Senf.



$$\underbrace{C_{10} H_{18} NS_2 O_{10} K}_{\text{Myronsaures Kalium}} = \underbrace{C_3 H_5 - NCS}_{\text{Allylsenföl}} + \underbrace{HKSO_4}_{\text{saures schwefels. Kalium}} + \underbrace{C_6 H_{12} O_6}_{\text{Zucker}}$$

Meine Versuche, das Rhodanallyl in Schnitten mikrochemisch nachzuweisen, führten zu keinen brauchbaren Resultaten [1]).

Was die anderen mikrochemischen Verhältnisse anbelangt, so gilt bezüglich des Eiweisses (Aleurons), der Stärke, des Gerbstoffs, der Glykose und des Kalkoxalats das beim weissen Senf Gesagte.

Nach Hill Hassall enthält der Senfsame:

Wasser	Albumin + Myrosin	Myrosinsäure	Flüchtiges Oel	Fett	Stickstoff	Schwefel	Holzfaser	Asche
5.92	26.28	4.78	1.27	32.55	5.13	1.32	16.38	4.28

Tabak [2]).

Mehrere Arten der zu den Solaneen gehörigen Gattung Nicotiana liefern die als Genussmittel in enormen Mengen verwendeten Tabakblätter. In erster Linie kommen hierbei in Betracht Nicotiana Tabacum L., N. latissima Mill., N. rustica L., N. chinensis Fischer und N. paniculata L.

---

1) Die Reactionen R. F. Solla's (Ueber zwei wahrscheinliche mikrochemische Reactionen auf Schwefelcyanallyl, Bot. Centralbl., Bd. XX, S. 342) erwiesen sich bei eingehender Prüfung leider nicht als brauchbar.

2) Zur Orientirung über Tabak mögen dienen: Nessler, Der Tabak, seine Bestandtheile und seine Behandlung, Mannheim 1867; ferner L. v. Wagner, Tabakscultur, Tabaks- und Cigarrenfabrication, Weimar 1884; Wiesner, Rohstoffe, l. c. S. 676.

Der anatomische Bau der verschiedenen Arten stimmt so ziemlich überein und bietet, wie bereits WIESNER[1]) hervorhob, keine für die Unterscheidung brauchbaren mikroskopischen Merkmale.

Zur Untersuchung dienten mir lebende Pflanzen von N. Tabacum, N. rustica, fermentirter Tabak und Tabakfabrikate.

Bau des frischen Blattes. Die Epidermis besteht aus ziemlich grossen, namentlich an der Unterseite des Blattes stark wellig contourirten Zellen, zwischen welchen sich in der oberen wie in der unteren Epidermis zahlreiche Spaltöffnungen einschieben.

Aus der Oberhaut ragen überall recht charakteristische Trichome von verschiedener Form hervor: 1. Schmale, zugespitzte, aus einer Zellreihe bestehende Haare; 2. ebensolche mit einem schmalen, ein- bis mehrzelligen Köpfchen; 3. kurze auf einem breiten einzelligen Stiel sitzende Drüsenhaare mit mehrzelligem breitem Köpfchen.

An die obere Oberhaut grenzt das einschichtige chlorophyllreiche Pallisadenparenchym und darunter liegt, die untere Oberhaut berührend, ein mehrschichtiges, von Lufträumen durchsetztes Schwammparenchym. Im Mesophyll des Blattes liegen mehr minder grosse, von echten Bastzellen in der Regel freie[2]) Gefässbündel mit ihren feinsten Auszweigungen. Die dickeren Bündel werden vom Collenchymgewebe begleitet.

Chemie des Blattes. Zu den interessantesten Körpern des Tabakblattes gehört jedenfalls die von POSSELT und REIMANN im Jahre 1828 isolirte Base Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$.

Das Nicotin — eines der heftigsten Pflanzengifte, denn es ist nach SCHROFF dem übelberüchtigten Coniin etwa 16 mal an Giftigkeit überlegen — stellt in reinem Zustande eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche nicht[3]) nach Tabak riecht. Siedepunkt 246.7°, spec. Gewicht bei 20° 1.01101. Sehr hygroskopisch, an der Luft in Folge von Sauerstoffabsorption verharzend. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether[3]).

Der Nicotingehalt schwankt zwischen ziemlich weiten Grenzen (0.68—4.78 %)[3]) und steht keineswegs im geraden Verhältniss zur Güte des Tabaks. Dies geht abgesehen von den Analysen auch daraus hervor, dass die Zubereitung[4]) des Tabaks unter Anderem auf eine Ver-

---

1) Rohstoffe, l. c. S. 677.

2) MOELLER, l. c. S. 50.

3) BEILSTEIN, Bd. III, S. 1008.

4) Die Blätter werden, wenn sie „reif" geworden sind, abgeschnitten, an der Luft getrocknet und dann auf Haufen gelegt, wobei eine Art Gährung oder Fermentation eintritt.

Schon während des Trocknens erleiden Chlorophyll, Kohlehydrate und Eiweisskörper tiefgreifende Veränderungen, diese schreiten während der Gährung weiter vor und ergreifen dann auch noch andere Substanzen. Erst nach der Fermentation erhält der Tabak seinen charakteristischen Geruch und die dem Raucher wünschenswerthen Eigenschaften.

Dass die Tabakfabrikate, wie Cigarren-, namentlich aber Schneide- und Schnupftabak schliesslich noch mit verschiedenen Stoffen (Zucker, Salpeter und alkoholischen Extracten von verschiedenen Gewürzen und aromatischen Pflanzentheilen) versetzt („sauciert", „gebeizt") werden, sei nebenher erwähnt.

minderung des Nicotins hinzielt und ferner, dass Tabake, welche lange lagerten, also hierbei offenbar an Nicotin eingebüsst haben, an Güte entschieden gewinnen.

Was den mikrochemischen Nachweis des Nicotins anbelangt, so ist mir derselbe, obwohl ich viel Mühe darauf verwendete, derzeit nicht gelungen. Specialreactionen bot mir die Chemie keine, und von der Anwendung der allgemeinen Alkaloidreaction musste ich aus den oben auf pag. 15 dargelegten Gründen absehen.

Stärke. Untersucht man frische Blätter, so wird man wohl in der Regel Stärke vorfinden, und zwar je nach der Erntezeit und dem Alter der Blätter in sehr wechselnder, gewöhnlich aber in reicher Menge. Alte und mittelalte Blätter enthalten in der Regel soviel davon, dass die Schnitte, mit Jodpräparaten behandelt, nach wenigen Augenblicken schwarzblau werden.

In fermentirtem Tabak konnte ich in der Regel keine Stärke nachweisen [1]).

Die Stärke tritt in allen chlorophyllhaltigen Zellen, also vorzugsweise im Mesophyll und den Schliesszellen der Spaltöffnungen auf. Weniger Stärke findet sich im Parenchym der Blattstiele, etwas reichlicher hier in den Stärkescheiden der Gefässbündel vor.

Glykose. Im frischen Blatte fand ich wenig oder keine Glykose. Fermentirte Blätter waren glykosefrei. Dagegen konnte ich in Tabakfabrikaten, beispielsweise im Cigarettentabak, öfters Glykose, die offenbar durch die Saucierung hineingelangt war, mit FEHLING's Lösung nachweisen.

Von Gerbstoffen enthält das lebende Blatt nur Spuren und zwar in den Schliesszellen der Spaltöffnungen, in einzelnen Epidermis- und

---

1) Ueber das Verhalten von Stärke und Zucker in reifenden und trocknenden Tabaksblättern verdanken wir HERMANN MÜLLER-Thurgau eine sehr werthvolle Abhandlung. Von den in den „Landwirthschaftlichen Jahrbüchern“ (herausgegeben von THIEL, Berlin 1885, Bd. XIV, S. 506) niedergelegten Resultaten, die mit meinen mikroskopischen Resultaten gut stimmen, seien hier nur die wesentlichsten wiedergegeben.

1. „Fermentirte Rohtabake enthalten in der Regel keine oder nur wenig Stärke und keinen Zucker.

2. Je nach dem Stand der Blätter an der Pflanze zeigt sich eine Verschiedenheit in der Weise, dass die unteren Blätter durchschnittlich weniger Stärke enthalten, als die höher stehenden, was theils auf über den Reifezustand hinausgehende Veränderungen, theils auf durch die oberen Blätter erfolgte Beschattung zurückzuführen ist.

3. Beim Trocknen des Tabaks erleiden sowohl die Kohlehydrate als die Eiweisskörper tiefgreifende Umsetzungen. Hiebei verflüchtigen sich verschiedene der gebildeten Stoffe, wie CO_2, NH_3 u. s. w., während andere der neugebildeten Körper in dem Tabak verbleiben und dessen charakteristische Eigenschaften bedingen.

4. Während des Trocknungsvorganges verschwindet — vorausgesetzt, dass derselbe nicht sehr rasch erfolgt — schon in den ersten Tagen die Hauptmasse der Stärke und bis zur Beendigung auch die letzte Spur. . . .

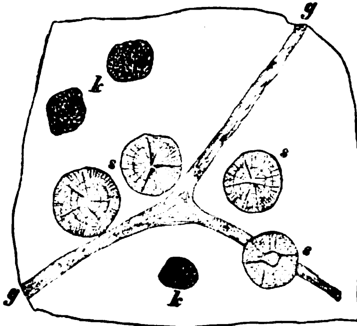
5. Der Zuckergehalt der frischen reifen Blätter ist ein verhältnissmässig geringer, des Abends jedoch höher als am Morgen.

6. Der nach dem Trocknen in den Blättern vorhandene Zucker verschwindet beim Fermentationsprocess vollständig“ . . . .

Haarzellen. In den ersteren färben sich namentlich die Kerne mit Eisenvitriol schwarzblau.

Im Cigarrentabak blieb die Reaction aus, bei Cigarettentabak war sie dagegen in den genannten Zellen und den Gefässbündeln deutlich. Die Reaction dürfte, da die Chemiker Gallussäure im Tabakblatte nachgewiesen haben [1]), von dieser Säure herrühren.

K a l k o x a l a t. Einzelne Zellen des Schwammparenchyms und des Parenchyms der Blattrippen sind fast ganz erfüllt mit sehr kleinen Kryställchen von oxalsaurem Kalk (Krystallsand [2]) (Fig. 8 *k*). Die genannten Zellen erscheinen in Folge dessen im durchfallenden Lichte grauschwarz, im auffallenden schneeweiss. Am deutlichsten treten sie hervor, wenn man ein kleines Stückchen eines Tabakblattes in Chloralhydrat oder Essigsäure durchsichtig macht und dann bei etwa 30 maliger Vergrösserung mikroskopisch betrachtet. Sie sind übrigens s c h o n m i t d e r L o u p e i m d u r c h f a l l e n d e n L i c h t e a l s d u n k l e P u n k t e s i c h t b a r.



F i g. 8. Stück eines Cigarrendeckblattes nach Aufhellung in Essigsäure und Uebertragung in Glycerin. *g* Gefässbündel. *k* Krystallsandzellen. *s* Sphärite. Vergr. 150.

Die K r y s t a l l s a n d z e l l e n verleihen namentlich mit Rücksicht auf ihr seltenes Vorkommen in anderen Blättern [3]) dem Tabakblatte ein derartig charakteristisches Aussehen, d a s s s i e n e b e n d e n H a a r e n u n d d e n g l e i c h z u e r w ä h n e n d e n S p h ä r i t e n z u d e n b e s t e n M e r k m a l e n e c h t e n T a b a k s g e z ä h l t w e r d e n m ü s s e n.

Sonst findet man Kalkoxalat auch in den Zellen der Haare entweder in Form von kleinen Drusen oder in Einzelkrystallen. Ueberdies enthalten die Oberhaut und Mesophyllzellen zahlreiche Krystallkörnchen, die im Polarisationsmikroskop aufleuchten und die der Löslichkeit nach auch aus Kalkoxalat bestehen dürften.

N i t r a t e. Die Tabakpflanze bevorzugt stickstoffreichen Boden und darf in Folge ihres grossen Salpetergehaltes wie die meisten Vertreter der Ruderal- oder Schuttflora zu den „Salpeterpflanzen" gezählt werden. Die Blätter enthalten 0.1—0.9 % Salpetersäure (HUSEMANN, l. c. p. 1161).

Mit Diphenylaminlösung ($\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ g in 10 cm^3 SO_4H_2) lässt sich leicht in allen chlorophylllosen oder chlorophyllarmen Organen Nitrat nachweisen, namentlich im Mark, Rindenparenchym und der Oberhaut des Stengels, schwieriger in der grünen Blattspreite. Sobald die salpeterhaltigen Schnitte mit Diphenylamin betupft werden, entsteht eine tiefblaue Färbung [4]).

---

1) HUSEMANN, l. c. S. 1161.

2) Als Demonstrationsobject für Krystallsandzellen in den Vorlesungen sehr zu empfehlen!

3) Weitere Beispiele wären die Solaneen überhaupt und S a m b u c u s. Siehe DE BARY, Vergl. Anatomie der Vegetationsorgane etc., Leipzig 1877, S. 150, und J. MÖLLER, Anatomie d. Baumrinden, Berlin 1882, S. 178.

4) Bezüglich des mikrochemischen Nachweises von Nitraten, die zu

In der Blattspreite treten in Folge der Einwirkung von SO_4H_2 — dasselbe geschieht auch im Holzkörper — reichlich reducirende Substanzen auf, welche das blaue Product im Momente der Entstehung zerstören und hierdurch die Reaction entweder vollständig verhindern oder hemmen.

Tabaksfabrikate geben, mit etwas Wasser benetzt und dann mit Diphenylaminlösung behandelt, starke Reaction. Diese rührt zum Theil von dem im Blatte ursprünglich vorhandenen und dem während der Gährung aus den Ammoniaksalzen entstandenen Salpeter, zum Theil von dem bei der Beizung hinzugefügten her.

Sphärokrystalle. A. F. W. SCHIMPER[1]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass in den Mesophyllzellen des käuflichen Tabaks grössere und kleinere gelbe Klumpen vorkommen, die im Polarisationsmikroskop aufleuchten und sich als Sphärokrystalle erweisen. Ueber ihre chemische Natur spricht sich der genannte Autor nicht aus.

Im frischen Blatte habe ich die Sphärite niemals gefunden, sie müssen daher erst beim Zubereiten des Blattes entstehen. Am schönsten ausgebildet fand ich sie in den ziemlich dünnen Deckblättern von Cigarren. Ein Bruchstück des Blattes, mit Essigsäure betupft, macht das Blatt rasch durchsichtig und lässt die Sphärite oft in grosser Zahl erscheinen (Fig. 8*s*). In manchen Blättern treten sie ausserordentlich spärlich auf und werden dann oft nur mit Hülfe des Polarisationsmikroskops gefunden. Der Grund, warum man (mit Ausnahme SCHIMPER'S) diese ziemlich auffallenden Bildungen bisher übersehen hat, liegt offenbar darin, dass man den Tabak vor der mikroskopischen Untersuchung erst längere Zeit im Wasser aufzuweichen pflegt. Im Wasser aber sind sie, wenn auch sehr langsam, löslich.

Sie lösen sich ferner in Essigsäure (sehr langsam), in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und zwar in der letzteren ohne Bildung von Gypsnadeln.

In absolutem Alkohol, Aether und Glycerin bleiben sie ungelöst.

Erhitzt man ein mit zahlreichen Sphäriten versehenes Blattstückchen auf dem Deckgläschen, so kann man, wenn man von Zeit zu Zeit das Erhitzen unterbricht und mikroskopisch betrachtet, beobachten, dass die Sphärite unter Aufblähen verkohlen und bei weiterem Erhitzen leicht zu einer reinweissen, in verdünnter Essigsäure löslichen Kugel veraschen, die sich von den veraschten Krystallsandzellen durch Form und Grösse leicht unterscheidet.

Die Substanz muss demnach eine organische Verbindung enthalten.

Kalkoxalat kann dieselbe nicht sein, da sich die Sphärite in Wasser und Essigsäure lösen. Aus Inulin bestehen sie gleichfalls nicht, da sie sich, mit α Naphtol + Schwefelsäure behandelt, nicht violett färben[2]).

Ihre Löslichkeit im Wasser und verdünnten Säuren spricht auch entschieden gegen Hesperidin.

---

gebrauchenden Vorsichten und die Vertheilung des Salpeters in der Pflanze siehe meine beiden Abhandlungen: „Ueber den mikrochemischen Nachweis von Nitraten" etc. Berichte der deutsch. bot. Ges., Bd. I, S. 150, und ferner „Ueber einige Beziehungen zwischen anorganischen N-Salzen und der Pflanze." Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 1887, I. Abth., Maiheft.

1) l. c. S. 67.

2) H. MOLISCH, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, II. Abth., Maiheft 1886, S. 7 d. Sep.-Abdr.

Wenn man hingegen beachtet, dass das Tabakblatt sehr viel Aepfelsäure enthält, und dass die äpfelsauren Salze gerne in Sphärokrystallen auftreten [1]), sich beinahe alle im Wasser lösen und sich beim Erhitzen aufblähen [2]) — eine Eigenschaft, die auch unseren Sphäriten zukömmt — so wird es wahrscheinlich, dass die letzteren irgend ein Malat darstellen. Bestimmtes lässt sich jedoch darüber nicht aussagen, da selbst die makroskopische Erkennung der Aepfelsäure eine schwierige ist.

Von organischen Körpern wurden im Tabakblatte noch aufgefunden: Chinasäure, Gallussäure, Bernsteinsäure, Melilotsäure und Amide (wahrscheinlich Asparagin [3]). Aepfel-, Citron- und Essigsäure werden für käuflichen Tabak angegeben [4]).

Nach 96 Analysen gestaltet sich die Zusammensetzung des wasserfreien Tabaks nach König in folgender Weise:

	Gesammt-Stickstoff	Nicotin	Ammoniak	Salpetersäure	Salpeter	Fett	Asche	Gesammtkali	Natron	In der Asche: kohlensaures Kalium	In der Asche: kohlensaures Calcium
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Minimum .	2.25	0	0.06	0.07	Spur	1.81	19.04	1.81	0	0.05	9.70
Maximum .	8.16	3.73	1.82	0.96	3.38	9.80	27.90	6.25	1.10	5.21	20.80
Mittel . .	**4.01**	**1.32**	**0.57**	**0.49**	**1.08**	**4.32**	**22.81**	**3.29**	**0.49**	**1.96**	**15.05**

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass es auch nicotinfreien Tabak geben kann; dies darf nicht auffallen, da die Güte eines Tabaks nicht bloss von seinem Alkaloïdgehalt abhängt, sondern auch von den aromatischen Substanzen und seiner Verbrennlichkeit. Das Nicotin bedingt die Schärfe des Tabaks, nicht aber seinen Wohlgeschmack [5]).

Das Tabakblatt gehört (siehe die Tabelle) zu den aschenreichsten Pflanzentheilen. Nach E. Wolf weist die kohlensäurefreie Asche im Mittel von 12 Analysen die folgende procentische Zusammensetzung auf:

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
%	%	%	%	%	%	%	%	%
20.07	3.39	41.59	11.72	3.07	3.16	3.86	8.92	5.22

Auch kleine Mengen von Lithium finden sich in der Asche vor, wovon man sich spectraliter leicht überzeugen kann.

1) Haushofer, K., Mikroskopische Reactionen, Braunschweig 1885, S. 67.

2) Husemann, l. c. S. 199.

3) Husemann, l. c. S. 1161.

4) König, II, l. c. S. 497. Ferner Rochleder, Phytochemie, 1854, S. 147.

5) König, l. c. II, S. 498.

II.

Die alkaloidfreien Genussmittel.

Piment oder Nelkenpfeffer.

Die im Handel unter den Namen Piment, Nelkenpfeffer, Neugewürz, Jamaikapfeffer u. s. w. vorkommenden Früchte stammen von einer immergrünen baumartigen Myrtacee, der Pimenta officinalis Bg. Piment wächst auf den westindischen Inseln, in Centralamerika und dem nördlichen Südamerika wild und wird auf Jamaika gebaut. Die Früchte — es sind zweisamige Beeren — werden in noch unreifem, grünem Zustande gesammelt und an der Sonne getrocknet.

Bau und Chemie der Frucht. Die im Maximum kaum erbsengrosse Frucht wechselt ausserordentlich in ihren Dimensionen (4—6 mm im Durchmesser). An der Spitze lässt sie häufig den viertheiligen Kelch (Fig. 9 *b*) mit dem Ende des Griffels (Fig. 9 *a*) und an der Basis stets die Ansatzstelle des Fruchtstiels erkennen (Fig. 9 *c*). Die zumeist dunkelbraune Oberfläche erscheint gleich den Schalen der Apfelsine in Folge der sich vorwölbenden Oelbehälter des Pericarps namentlich im Lupenbild ganz rauh und wie gekörnelt. Innerhalb der Fruchthaut bemerkt man zwei durch eine Scheidewand (Fig. 9 *sch*) getrennte Fächer, in welchen je ein dunkelbrauner nierenförmiger Same (Fig. 9 *s*) liegt. Kleine Früchte besitzen oft nur einen, mehr rundlichen Samen.

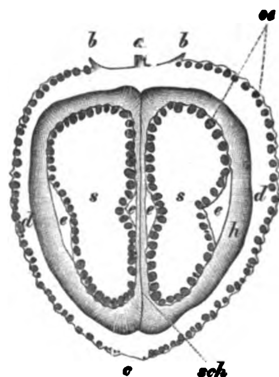


Fig. 9. Längsschnitt durch die Pimentfrucht. Schematisch. Vergr. 10. *a* Griffel. *b* Kelchreste. *c* Ansatzstelle des Fruchtstiels. *d* Fruchthaut. *s* Same. *sch* Fruchtscheidewand. *h* Hohlraum zwischen Fruchthaut und Samen. Die dunklen Punkte *oe* stellen die Pimentölräume vor. Sie finden sich knapp unter der Epidermis der Samen und der Fruchthaut vor. *e* Stellen, wo sich die Samenschale verbreitert.

1. Die Fruchthaut ist nach aussen und nach innen von einer kleinzelligen Epidermis begrenzt, zwischen welcher ein von vereinzelten zarten Gefässbündeln durchzogenes collabirtes Parenchym liegt. In diesem letzteren erscheinen und zwar mehr nach aussen vereinzelte, gegen die Mitte und nach innen zu Nester von zahlreichen verholzten Steinzellen.

Die äussere Epidermis trägt kurze einzellige Haare, deren Lumen in ihrer oberen Hälfte nahezu unsichtbar ist, sich gegen die Basis zu erweitert und braunen Inhalt enthält. — Auch zahlreiche Spaltöffnungen kommen vor. Letztere krönen oft den Scheitel der darunterliegenden Oelbehälter.

Fast knapp unter der Epidermis liegen in einfacher Reihe die kugeligen, ihrer Grösse wegen auffallenden Oelbehälter. Die Reihe erscheint nur unter dem Kelch und der Ansatzstelle des Fruchtstiels unterbrochen. Hier und in den entsprechenden Oelräumen des Samens hat das für den Piment charakteristische, seinen Geschmack und Geruch bedingende Oel, das Pimentöl oder Nelkenpfefferöl, seinen Sitz (Fig 9). Ursprünglich in grossen glänzenden Tropfen hier allein auftretend, dringt dasselbe nach dem Absterben der Frucht in die benachbarten Gewebe ein.

Das Pimentöl weist dieselben Bestandtheile auf wie das aus den getrockneten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus gewonnene Nelkenöl, nämlich einen bei 255° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{15} H_{24}$ und Eugenol oder Nelkensäure[1]) $C_{10} H_{12} O_2$.

Nach König enthalten die Früchte 3.05 % Pimentöl.

Mikrochemischer Nachweis des Pimentöls beziehungsweise des Eugenols. Ein Tropfen Eugenol färbt sich auf dem Objectträger mit concentrirter Schwefelsäure im ersten Moment gelblich, dann sofort intensiv blutroth, nach einiger Zeit mit einem Stich ins Violette und schliesslich braun.

Concentrirte Salpetersäure färbt den Eugenoltropfen feurig-orange- bis braunroth. So verhält sich auch Nelkenöl.

Beide Reactionen gelingen mikrochemisch, anderer nebenher verlaufender Reactionen wegen, gewöhnlich nicht oder undeutlich. Nur bei Verwendung ölreicher Schnitte aus der Fruchthaut gelang mitunter die Salpetersäurereaction.

Hingegen gelingt der Nachweis des Eugenols sehr leicht und sicher mit concentrirter Kalilauge, da beide Körper beim Zusammentreffen einen Krystallbrei liefern.

Bringt man auf ölbehälterenthaltende Schnitte einen Tropfen concentrirter Kalilauge — es ist durchaus nothwendig, das Reagens im gesättigten Zustande anzuwenden, da im verdünnten keine Krystalle entstehen — so sieht man zuerst keine wesentlichen Veränderungen, nach etwa 3—5 Minuten aber wachsen aus jedem Oeltropfen rasch zahlreiche, oft recht lange, säulen- oder nadelförmige, farblose Krystalle von nelkensaurem Kali heraus. Zur Einübung der Reaction empfehle ich Schnitte durch die bedeutend eugenolreicheren Gewürznelken. Hier entstehen selbst in ganz kleinen zarten Schnitten oft Hunderte, alle Eigenschaften des nelkensauren Kali an sich tragende Krystalle, von denen der Schnitt förmlich übersäet ist.

Die in der Fruchthaut vorkommenden Steinzellen beanspruchen, weil für die Diagnose des Pimentpulvers sehr wichtig, volle Beachtung. Sie sind farblos, schön geschichtet, ziemlich gleichmässig verdickt, von zahlreichen oft verzweigten Porenkanälen reich durchsetzt und stark verholzt. Sie enthalten entweder Luft oder braunen Inhalt.

Abgesehen von dem Pimentöl lassen sich von organischen Körpern nachweisen: zahlreiche Drusen von Kalkoxalat in den Parenchym-

---

1) Beilstein III, l. c. S. 307.

zellen, eisenbläuender Gerbstoff in den beiden Epidermen und dem Parenchym und schliesslich reichlich reducirender Zucker.

Stärke fehlt in der Fruchthaut.

2. Die Fachscheidewand ist dünn, durchscheinend und von undeutlich cellulärer Structur. Ziemlich scharf treten in derselben zahlreiche Einzelkrystalle und Drusen von oxalsaurem Kalk hervor, ferner vereinzelte verholzte Steinzellen und hie und da zarte Gefässbündel.

3. Der Same besteht aus der dunkelbraunen Samenschale und dem spiralig gekrümmten Embryo.

a) Die schwarzbraune Schale lässt auf dünnen Querschnitten nach aussen und innen eine kleinzellige, zarte Oberhaut und dazwischen ziemlich grosse, von braunem Inhalt erfüllte, äusserst dünnwandige Zellen unterscheiden, die namentlich gegen die Mitte der flachen Samenseite hin zu einer recht dicken, aus etwa 20—30 Zelllagen bestehenden Schichte zusammentreten (Fig. 9*e*).

Von diesem Parenchym stammen die im Pimentpulver so auffälligen braunen Zellen, beziehungsweise deren brauner, amorpher Inhalt. Während die braunen Klumpen im Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol keine wesentliche sichtbare Aenderung zeigen, zerfliessen sie dagegen in heisser Schulze'scher Mischung rasch und verquellen in concentrirter Kalilauge besonders beim Erwärmen unter Annahme einer purpurnen, violetten oder schwarzblauen Färbung. Eisensalze färben die Klumpen schwarzblau. Welcher Natur diese Inhaltskörper sein mögen, lässt sich wohl derzeit mit Sicherheit nicht aussagen. Jedenfalls sprechen die erwähnten Eigenschaften weder für Harz noch für Gummi. Ich halte es vielmehr für sehr wahrscheinlich, dass wir es hier mit Gerbstoffen und Oxydationsproducten derselben zu thun haben, die den sogenannten Phlobaphenen nahe stehen dürften.

b) Der dunkelbraune, stark gekrümmte Keimling besitzt auf seiner ganzen Oberfläche unter der zarten Epidermis Pimentölbehälter (Fig. 10*a*) von derselben Form und in derselben Anordnung wie im Fruchtgehäuse. Abgesehen von diesen und einigen zarten Gefässbündeln besteht der Embryo ganz und gar aus einem von Stärke strotzenden Parenchym (Fig. 10*s*). Die Wände derselben sind meist bräunlich gefärbt, mit eisenbläuendem Gerbstoff stark imprägnirt und ihrem ganzen Aussehen nach auch in einer nicht festzustellenden chemischen Metamorphose begriffen. Die letztere und der Gerbstoffgehalt bedingen offenbar das Ausbleiben der Cellulosereaction bei Behandlung mit den entsprechenden Reagentien (Chlorzinkjod).

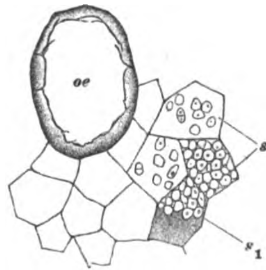


Fig. 10. Gewebestück des Piment-Keimlings mit einem Oelraume *oe*. *s* Stärkezellen. s_1 Stärkezellen mit Pimentroth. Vergr. 200.

Die das Zelllumen ausfüllenden dicht gelagerten Stärkekörnchen sind im Maximum 0.01 mm gross, nicht selten 2—4-fach zusammengesetzt und mit deutlichem centralen Kern versehen. Auch sie sind mit Gerbstoff infiltrirt und nehmen deshalb mit Jodpräparaten, namentlich mit Chlorzinkjod, nur relativ langsam Blaufärbung an.

Neben den Stärkekörnchen treten in vielen Samen rothbraune oder weinrothe amorphe Klümpchen auf (Fig. 10 s_1), die mit der Stärke oft wie verschmolzen erscheinen, möglicherweise mit derselben auch genetisch zusammenhängen. Ich will diese rothen Farbstoffmassen kurz „Pimentrot" nennen. Sie bedingen zusammen mit den braunen Zellhäuten die Farbe des Keims. Das Pimentroth unterscheidet sich von den braunen Klumpen der Samenschale durch die Farbe und dadurch, dass es sich, mit verdünnten Säuren, z. B. mit verdünnter Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure behandelt, unter Annahme einer feurigeren Färbung löst. Dagegen bleibt es in Olivenöl erhalten. In Glycerin und Alkohol verschwindet es nach längerer Zeit. Will man daher Dauerpräparate davon anfertigen, so müssen dieselben direct in Olivenöl eingebettet werden.

Pimentroth löst sich in verdünntem Ammoniak mit schmutzig-blauer, in verdünnter Kalilauge mit schmutzig-grüner Farbe und wird mit Eisenchlorid schwarzblau. Das ganze Verhalten erinnert an das Cacaoroth. Offenbar haben wir es auch hier mit in die Kategorie der Gerbstoffe gehörigen Körpern zu thun. In vielen Pimentsamen suchte ich vergebens nach diesen Farbstoffklumpen. Wovon das Auftreten beziehungsweise das Fehlen derselben abhängt, konnte ich nicht ausfindig machen [1]).

Der Same enthält reichlich Glykose.

Die Gewürznelke.

Unter Gewürznelken versteht man die völlig entwickelten, getrockneten Blüthenknospen einer auf den Molukken einheimischen und auf den Sundainseln, in Ost-, Westindien und Afrika cultivirten Myrtacee, des Gewürznelkenbaums Caryophyllus aromaticus L.

Die „nelkenbraunen" [2]), je nach der Sorte 4—16 mm langen, an der Oberfläche feinrunzeligen Knospen besitzen ein sehr charakteristisches Aussehen (Fig. 11 A). Der als Stiel imponirende Fruchtknoten (Unterkelch) (*f*) trägt an seinem oberen Ende vier stumpfe, dicke Kelchblätter (*k*) und innerhalb dieser die zu einer kugeligen Knospe zusammenschliessenden vier Blumenblätter (*b*), welche ihrerseits wieder zahlreiche braune Staubgefässe und den nadelförmigen Griffel einhüllen. Unterhalb des Griffels liegt eine kleine Höhlung mit zahlreichen Samenknospen.

---

1) Ich habe mich absichtlich bei den rothen Farbstoffklumpen des Piment-Stärkeparenchyms etwas länger aufgehalten, da in der Litteratur darüber sehr schwankende Angaben existiren. Vogel und Hanausek haben sie zuerst gesehen und ihrem Aussehen nach richtig geschildert. Der letztere erwähnt sie neuerdings nicht mehr (Dammer, l. c. S. 722), desgleichen dürften sie auch Moeller und Schimper nicht gesehen haben, wahrscheinlich weil sie zufällig farbstofflose Samen untersuchten oder vielleicht Wasserpräparate beobachtet haben, in welchen die Farbstoffmassen, wie bereits bemerkt, rasch verschwinden.

2) Diese Färbung stellt sich beim Trocknen von selbst ein und verdankt nicht, wie man früher vermuthet hat, einer künstlichen Trocknung im Rauche die Farbe. Vergleiche darüber Wiesner, l. c. S. 697.

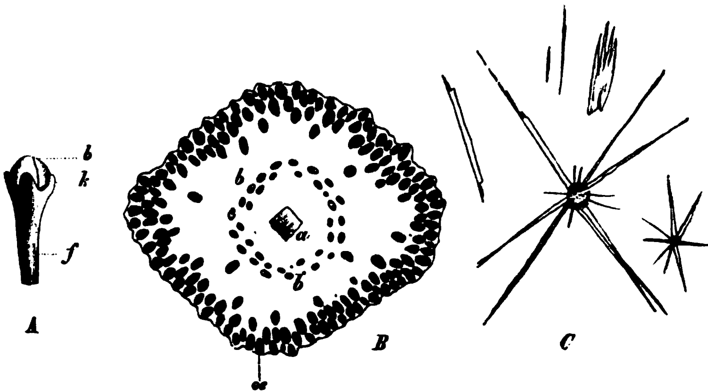


Fig. 11. A Gewürznelke in natürl. Grösse. *f* Fruchtknoten. *k* Kelch. *b* Blumenkrone.
B Querschnitt durch den unteren Theil des Fruchtknotens (Unterkelchs). Vergr. 12. *a* Centrales Gefässbündel. *b* Kleinere Gefässbündel. Die dunklen Punkte *oe* bedeuten die Nelkenölbehälter.
C Krystalle von nelkensaurem Kali.

Bau und Chemie der Gewürznelke.

Der Querschnitt durch die untere Hälfte des Fruchtknotens (Fig. 11 B) lässt eine spaltöffnungsführende Epidermis mit auffallend dicker Cuticula und innerhalb der Oberhaut ein Grundgewebe erkennen, das gegen die Periperie zu dichter (Rindenschicht), gegen das Centrum zu lockerer (Markschicht) erscheint. In der dichteren Partie liegen in 2—3 Kreisen zahlreiche, oft radialgestreckte, schon mit blossem Auge wahrnehmbare Oelbehälter und darunter ein Kranz getrennter Gefässbündel (*b*). Die Mitte des Kranzes nimmt ein relativ grosses, im Querschnitt vierseitiges Bündel ein (*a*). Zwischen diesem und dem Bündelringe liegt die lockere, von grossen Luftintercellularen durchsetzte Markschicht.

Die gleiche, doch spaltöffnungslose[1]) Epidermis und ein ähnliches Parenchym mit den charakteristischen Oelräumen finden wir auch in den Kelch-, Blumenkron-, Pollenblättern und im Griffel vor. Die Antheren enthalten zahlreiche dreieckige, fett- und eiweissreiche Pollenkörner.

Die Cuticula giebt sehr schön die Korkreaction mit Kali. Die Oelräume werden von einem aus zarthäutigen Zellen bestehenden Epithel ausgekleidet, dessen Wände mit Phloroglucin und Salzsäure schön roth werden, mithin verholzt sind.

Nach Behandlung mit dem genannten Holzstoffreagens heben sich die starreren Bestandtheile der Gefässbündel, so die englumigen Gefässe und die die Gefässbündel des Ringes umsäumenden vereinzelten oder in Gruppen zu 2—5 auftretenden dicken Bastfasern durch ihre rothe Farbe von den zarteren Elementen (Parenchym, Siebröhren u. s. w.) scharf ab.

Die Zellhäute des Grundgewebes reagiren direct auf Cellulose.

Die in allen Organen — mit Ausnahme der Samenknospen — vorkommenden Oelbehälter enthalten das den aromatischen Geruch und

---

1) Moeller, Mikroskopie, l. c. S. 70—71.

den feurig-brennenden Geschmack der Gewürznelke bedingende Nelkenöl. Schon gelegentlich der Besprechung des Piments wurde darauf hingewiesen, dass Piment- und Nelkenöl wesentlich dieselben Bestandtheile enthalten, den schon erwähnten, dem Terpentinöl ähnlichen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ und das Eugenol[1]). Nur sind die Nelken bei weitem ölreicher als die Früchte des Piments, wie denn überhaupt die ersteren einen im ganzen Pflanzenreiche ganz einzig dastehenden Reichthum an ätherischem Oel aufweisen. Sie enthalten 16—25 % davon, während Piment nur etwa 3 % besitzt[2]). Kein Wunder daher, wenn aus guten Nelken schon beim Druck oder Ritzen mit dem Fingernagel das Oel zum Vorschein kommt (Nagelprobe).

Bezüglich des mikrochemischen Nachweises von Eugenol gilt das bereits beim Piment Gesagte. Hier sei nur hinzugefügt, dass die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und die mit Kalilauge viel prägnanter gelingt als beim Piment und dass besonders der Nachweis des Eugenols durch Ueberführung in nelkensaures Kali (Fig. 11 C) an Sicherheit nichts zu wünschen übrig lässt.

In der käuflichen Waare ist das Nelkenöl keineswegs auf die Oelbehälter beschränkt, sondern in allen Zellen in Form verschieden grosser glänzender Tropfen vorhanden. Sobald die Nelke abstirbt, dringt das Oel aus den Behältern heraus und in die benachbarten Gewebe hinein. Dies ist auch der Grund, warum nach Zusatz von concentrirter Kalilauge zu einem Schnitte längs der ganzen Fläche desselben nelkensaures Kali herauskrystallisirt und den Schnitt geradezu bedeckt.

Dass die Oelräume, abgesehen von den Samenknospen, alle Organe der Blüthenknospe durchsetzen, sei nochmals hier hervorgehoben.

Neben dem Nelkenöl wurden in den Gewürznelken noch zwei andere Stoffe nachgewiesen: Caryophyllin und Eugenin[3]).

Caryophyllin ist ein indifferenter, geruch- und geschmackloser, krystallisirender Körper von der Formel $C_{20}H_{32}O_2$. Eugenin $C_{10}H_{12}O_2$ eine in weissen, durchsichtigen Blättchen krystallisirende Substanz von schwachem Nelkengeruch.

Caryophyllin färbt sich in concentrirter Schwefelsäure gelb, blutroth, carminroth und zuletzt braun unter Entwickelung schwefliger Säure[4]), Eugenin wird mit kalter Salpetersäure blutroth.

Der mikroskopische Nachweis dieser beiden Substanzen wollte mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelingen, unter Anderem auch aus dem Grunde nicht, weil dieselben mit Schwefelsäure und Salpetersäure ganz ähnliche Färbungen wie das Eugenol geben.

Gerbstoff. Gleich dem Piment zeichnet sich auch die Gewürznelke nur in noch viel höherem Maasse durch grosse Gerbstoffmengen aus. Der Gehalt steigt oft auf 17 %. In früheren Zeiten hat man daher die Nelken ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen zum Schwarzfärben der Seide benutzt[5]). Schnitte durch den Fruchtknoten oder irgend einen anderen Theil werden mit verdünntem Eisenchlorid sofort schwarzblau, und zwar färben sich Membran und Inhalt, nur die Cuti-

---

1) Beilstein, l. c. III, S. 307.

2) König, l. c. II, S. 378.

3) Husemann, l. c. S. 989—992. Hier auch die einschlägige Literatur über Nelkenöl.

4) Mylius, Berzelius' Jahresbericht, 1842, S. 453.

5) Wiesner, l. c. S. 697.

cula und die verholzten Zellhäute, z. B. die der starkverdickten Bastzellen, bläuen sich wenig oder gar nicht. Selbst die Pollenkörner erweisen sich hier als gerbstoffhaltig. Daher färbt sich denn auch echtes Gewürznelkenpulver mit Eisenchlorid in allen seinen kleinsten Partikelchen schwarz oder schwarzblau, etwaige Beimischungen, wie Mehl, Holz oder Mineralstoffe, werden durch ihre hellere Farbe unter Mikroskop leicht kenntlich.

Glykose ist in allen Theilen reichlich vorhanden.

Von Stärke lässt sich dagegen auch nicht die leiseste Spur nachweisen, worauf schon VOGEL[1]) aufmerksam gemacht hat. Etwaige Fälschungen des Pulvers mit Mehl verrathen sich daher unter Mikroskop oder mit Jod sehr leicht.

Kalkoxalat findet sich reichlich im Fruchtknoten, Kelch, Corolle, Antheren, Griffel und den Samenknospen, also in allen Theilen vor, und zwar vorzugsweise in der unmittelbaren Umgebung der Gefässbündel. Gewöhnlich in Form von kleinen Drusen, seltener, wie in den Samenknospen, auch in Form von Einzelkrystallen.

Ergebniss.

Leitfragmente:
1. Die dicke Cuticula der kleinzelligen Oberhaut.
2. Die Oelbehälter.
3. Die starkverdickten Bastfasern.
4. Die dreieckigen Pollenkörner.

Mikrochemisch nachweisbar:
1. Eugenol in fast allen Zellen, vorzugsweise in den Oelbehältern. Der Nachweis gelingt in Schnitten sicher mit concentrirtem Kali.
2. Eisenbläuender Gerbstoff in allen Zellen und den meisten Zellhäuten.
3. Glykose in allen Theilen reichlich.
4. Kalkoxalat in allen Organen.
5. Von Stärke keine Spur.

Mittlere Zusammensetzung der Gewürznelken im natürlichen Zustande nach KÖNIG:

Wasser %	Stickstoff-substanz %	Flüchtig. äther. Oel %	Fett %	Zucker %	Sonstige N-freie Stoffe %	Holzfaser %	Asche %
16.39	5.99	16.98	6.20	1.32	37.72	10.56	4.84

Die Frucht der Vanille.

Das unter diesem Namen bekannte und seit uralter Zeit seines köstlichen Aromas wegen verwendete Gewürz stammt von einer gleich dem Epheu klimmenden Orchidee, der Vanilla planifolia ANDREW. Ursprünglich in Mexiko, wo die Vanille bereits von den aztekischen Völkern als Würze des Cacaogetränkes Anwendung fand[2]), einheimisch,

1) l. c. S. 91.

2) WITTSTEIN, Handwörterbuch der Pharmak. S. 364. Citirt nach HANAUSEK.

wird sie gegenwärtig allenthalben in den Tropen und zwar zumeist auf Calabaschbäumen (Crescentia Cujete) und auf hohen Spalieren [1]) cultivirt.

Die Vanillefrüchte sollen in reifem Zustande, d. h. dann, wenn ihre ursprünglich grüne Farbe in Gelb übergegangen ist und sie noch nicht aufzuspringen drohen, geerntet und gleich darauf entweder an der Sonne oder bei künstlicher Wärme langsam getrocknet werden. Jetzt erst nehmen sie die schwarzbraune Farbe und ihren charakteristischen Geruch und Geschmack an. Zur Zeit der Ernte fehlt das Aroma [2]). Von dieser interessanten Thatsache wird noch weiter unten die Rede sein. — Die Früchte stellen etwa 20 cm lange und etwa 6—8 mm breite, längsfurchige Kapseln dar von fettigem Glanz, grosser Biegsamkeit und Zähigkeit. Gute Waare bedeckt sich nach und nach mit einem weissen Ueberzug von Vanillinkrystallen.

An einem Querschnitt bemerkt man die Epidermis, ein grosszelliges, von Gefässbündeln durchsetztes Parenchym und, an der Innenseite desselben in die Fruchtknotenhöhle hineinragend, stellenweise zahlreiche dicht gestellte einzellige Haare, welche den im Innern der Frucht auftretenden Balsam absondern sollen. Der letztere hüllt eine grosse Menge schiesspulverkornartiger (Hanausek) kleiner Samen ein.

Die Oberhaut weist tafelförmige oder in die Länge gestreckte, auf dem Querschnitt fast rechteckig erscheinende Zellen auf. Viele Zellen enthalten neben braunem, krümlichem Inhalt den zu einem braunen, grossen Korn geschrumpften und je einen, selten zwei kurzprismatische farblose Krystalle. Ueber die Natur dieser auch in dem subepidermalen Parenchym vorkommenden Krystalle gehen die Angaben weit auseinander. Vogl [3]) und Hanausek [4]) halten sie für oxalsauren Kalk, Moeller [5]) erklärt sie bestimmt für Vanillin, und Schimper [6]) spricht sich darüber nicht aus.

Ich habe die Krystalle näher geprüft und finde, dass sie im kalten und heissen Wasser selbst nach mehrstündigem Kochen unlöslich, in Mineralsäuren, namentlich in Salzsäure leicht löslich sind, in Schwefelsäure unter Bildung von Gypsnadeln. In der Asche erscheinen sie in Form von kohlensaurem Kalk wieder. Schon aus der Unlöslichkeit in Wasser geht hervor, dass sie nicht aus Vanillin bestehen können, und aus ihrem weiteren Verhalten folgt, dass sie nichts anderes sind als oxalsaurer Kalk. *Vanillin kommt, abgesehen von der Oberfläche, überhaupt in keinem Theile der Frucht auskrystallisirt, sondern nur gelöst vor.*

Das Fruchtgewebe besteht der Hauptsache nach aus einem ziemlich grosszelligen, longitudinal gestreckten Parenchym, dessen Elemente zumeist mehr minder grosse, braune Ballen von Balsam, ferner Fett und Glykose enthalten. Einzelne Zellen führen Bündel riesiger und

---

1) H. Semler, Die tropische Agricultur, Wismar 1886—1888, Bd. II, S. 379.

2) Schimper, l. c. S. 136.

3) l. c. S. 109.

4) l. c. S. 286.

5) l. c. Mikroskopie, S. 214.

6) l. c. S. 114.

eben deshalb diagnostisch wichtiger Rhaphiden von Kalkoxalat. An dem Aufbau der Gefässbündel betheiligen sich Schrauben-Netzgefässe und dünnwandige Siebelemente [1]).

Vanillin.

Das aromatische Princip in der Vanillefrucht ist nach den trefflichen Untersuchungen von F. Tiemann und W. Haarmann einzig und allein das Aldehyd Vanillin [2]). Eine andere Substanz von Vanillegeruch kommt nicht vor. Die namentlich früher und heute noch oft gemachte Angabe, dass die echte Vanille Benzoesäure enthalte, hat sich als unrichtig herausgestellt [3]).

Den beiden genannten Forschern verdanken wir auch eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins [4]). Die Methode beruht darauf, dass einem ätherischen Vanillinauszug durch eine Natriumhydrosulfitlösung alles Vanillin entzogen wird. Durch Zerstörung des Natriumdisulfits mittelst Schwefelsäure kann dann das Vanillin von Aether wieder aufgenommen und durch Verdunsten desselben in Krystallen rein gewonnen werden.

Auf diese Weise bestimmten Tiemann und Haarmann den Vanillingehalt verschiedener Vanillesorten und fanden für

Mexic. Van.	Bourbon-Van.	Java-Van.	Bourbon-Van.
1.69 %	2.48 %	2.75 %	1.91 %

Der Gehalt schwankt daher etwa zwischen $1^1/_2 - 2^1/_2$ %. Dabei fällt nun auf, dass die als vorzüglichste geltende mexikanische Vanille weniger Vanillin enthält als die schlechtere Bourbon- oder Java-Vanille. Hierfür geben Tiemann und Haarmann eine sehr plausible Erklärung. In der Vanille kommt als Begleiter des Vanillins ein widerlich riechendes Oel vor von fadem harzigem Geschmack, welches das Vanillearoma modificirt. In der billigeren Bourbon- und Java-Vanille in grösserer Menge als in der theureren mexikanischen. Die letztere besitzt daher, wenn auch vanillinärmer, ein reineres Aroma.

Das Vanillin $C_8H_8O_3$ krystallisirt in monoklinen Nadeln und besitzt starken Geruch und Geschmack nach Vanille. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Eisenchlorid wird es im Gegensatze zu der gleichfalls in der Vanille vorkommenden Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ in wässeriger Lösung blau.

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, mit Basen giebt es gut charakterisirte Salze.

Mikrochemischer Nachweis des Vanillins.

Die Reaction mit Eisenchlorid und die Eigenthümlichkeit des Vanillins, aus einer Lösung in verdünnter Natronlauge durch concentrirte Lauge gefällt zu werden, liess sich mikrochemisch nicht verwerthen. Dagegen konnte ich die Singer'schen Reactionen [5]) für meine

---

1) In einzelnen Früchten fand ich namentlich im peripheren Parenchym verschieden grosse, mitunter schon mit freiem Auge sichtbare, anscheinend lysigen entstandene Lücken mit feinkörnigem, hellbräunlichgelbem Inhalt.

2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 9, 1876, S. 1287.

3) Ebenda.

4) Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille. Ebenda 8, S. 1115.

5) Beiträge zur näheren Kenntniss der Holzsubstanz etc. Sitzungsber. d. Kais. Akad., 1882, Bd. LXXXV, S. 7 des Sep.-Abdr.

Zwecke mit Vortheil benutzen. Nach SINGER giebt Vanillin mit den Holzstoffreagentien ganz ähnliche Färbungen wie diese mit Lignin. So giebt Vanillin mit Phloroglucin und Schwefelsäure, mit Resorcin und derselben Säure eine ziegelrothe, mit Phoroglucin und Salzsäure eine rothviolette, mit Anilinsulfat eine gelbe Färbung u. s. w.

Die Angaben von SINGER und die von WIESNER [1]), wonach Orcin das Vanillin bei Gegenwart von Salzsäure roth färbt, kann ich vollinhaltlich bestätigen.

Schliesslich sei noch hinzugefügt, dass Vanillinkrystalle durch das von mir als Holzstoffreagens empfohlene Metadiamidobenzol [2]) gelb und durch Thymol [3]) und Salzsäure und Kaliumchlorat (in der Kälte) carminroth werden. Nach vielfachen Versuchen fand ich es am zweckmässigsten, beim mikrochemischen Nachweis des Vanillins in unserem Falle folgendermaassen vorzugehen.

1. Ein Schnitt durch die Vanillefrucht wird auf den Objectträger gelegt, mit einem Tröpfchen Orcinlösung (etwa 4%ig) benetzt und nun ein grosser Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Bei dieser Behandlung färbt sich der Schnitt in seiner ganzen Ausdehnung momentan intensiv karminroth. Bei Verwendung von Salzsäure ist die Färbung viel schwächer, auch kommt dieselbe erst nach einigen Minuten zum Vorschein.

2. Verfährt man ebenso unter Anwendung von Phloroglucin anstatt Orcin, so erhält man mit SO_4H_2 momentan eine ziegelrothe Färbung.

Die Reaction 1 verdient der auffallenden Farbe wegen den Vorzug.

Bei den beiden Reactionen [4]) ist aber zu beachten, dass, wenn dieselben beweisend sein sollten, die Färbung momentan und schon in der Kälte eintreten muss, nachträglich erscheinende Färbungen beweisen gar nichts, denn diese könnten auch von Zucker, Gummi [5]) und anderen Kohlehydraten herrühren.

---

1) Ueber das Gummiferment. Ebenda, 1885, Bd. XCII, S. 19 des Sep.-Abdr.

2) H. MOLISCH, Ein neues Holzstoffreagens. Sitzungsber. d. K. K. zool. bot. Ges., 1887.

3) H. MOLISCH, Ein neues Coniferinreagens. Ber. d. deutsch. bot. Ges., 1886, S. 302. R. HEGLER (Flora 1890, S. 46) bestreitet, dass Thymol mit Vanillin Rothfärbung giebt. Ich habe auf diesen Widerspruch hin meine früheren Versuche mit reinem Vanillin wiederholt und bin zu demselben Resultat gekommen wie früher. Die Reaction gelingt am besten, wenn man der Thymollösung Kaliumchlorat beimischt. Doch auch ohne dieselbe ist die Reaction bei Betrachtung einer dicken Flüssigkeitsschichte (in der Eprouvette) kenntlich.

4) Dieselben dürften auch praktische Bedeutung erhalten. Es werden nämlich häufig Früchte, die ihres Vanillins durch Extraction beraubt wurden, mit Perubalsam bestrichen, dann, um den Vanillinüberzug nachzuahmen, mit Benzoesäurekrystallen bestreut und als frische verkauft. Benzoesäurekrystalle, z. B. solche aus Pferdeharn dargestellte, geben nun die Reactionen mit Orcin und Phloroglucin nicht und lassen somit die Fälschung erkennen. Perubalsam giebt schon mit concentrirter Schwefelsäure allein sofort eine Rothfärbung.

5) WIESNER, Gummiferment, l. c.

Mit Hülfe dieser beiden Proben kann man sich nun auf das Bestimmteste überzeugen, dass die Zellwände (auch die nicht verholzten) und Inhalte aller Elemente die Rothfärbung aufweisen. Das Vanillin muss daher in der käuflichen Frucht alle Zellen durchtränken. Ich sage absichtlich in der käuflichen, denn wie sich die Sache in der eben abgepflückten Frucht verhält, ob ebenso oder ob das Vanillin hier auf bestimmte Zellen oder ein bestimmtes Gewebe localisirt ist oder ob es in der lebenden Frucht überhaupt vorkömmt, kann ich, da mir lebendes Material nicht zu Gebote steht, nicht entscheiden. Ich halte es jedoch auf Grund mehrfacher Erkundigungen, die ich einzog[1]), für höchst wahrscheinlich, dass die frisch geerntete Vanillefrucht gar kein oder nur sehr wenig Vanillin enthält und dass die Hauptmasse des Vanillins erst beim Trocknen der Früchte aus einer anderen Substanz entsteht. An ähnlichen Beispielen fehlt es nicht. Ich erinnere beispielsweise daran, dass die Composite Ageratum mexicanum (vergl. S. 2) im lebenden Zustande keine Spur freies Cumarin enthält, wohl aber im abgestorbenen. Erst durch einen postmortalen chemischen Process wird freies Cumarin abgespalten. Analog verhält sich bekanntlich die Sache bei den Indigopflanzen.

Viele Autoren bezeichnen die in die Fruchtknotenhöhle hineinragenden Haare geradezu als den Sitz und die Bildungsstelle des Vanillins, allein einen Beweis hierfür hat bisher Niemand erbracht. Den Haaren wird auch die Abscheidung des im Fruchtinneren vorhandenen gelben Balsams zugeschrieben. Derselbe zeigt die Löslichkeit der Harze und duftet stark nach Vanillin. Dass er viel davon enthält, zeigt die Reaction mit Orcin oder Phloroglucin. Im Balsam gelöst durchsetzt das Vanillin schliesslich die ganze Frucht, dringt an die Oberfläche und effloresсirt dann hier in dem Maasse, als der Balsam verdampft, in seidenglänzenden Kryställchen.

Das Fruchtfleisch enthält reichlich Glykose und Spuren von Gerbstoff. Stärke konnte ich, obwohl das Vorkommen derselben behauptet wird, nicht nachweisen.

Ergebniss.

Leitfragmente:

1. Die Epidermis mit Kalkoxalatkrystallen.
2. Die langen Rhaphiden von Kalkoxalat.

1) Herr Dr. M. Gresshoff, Chemiker des chem. pharmakol. Laboratoriums im botanischen Garten zu Buitenzorg (Java), hatte die Güte mir auf eine diesbezügliche Anfrage hin folgendes zu schreiben: „Die Vanillefrucht hat bei der Ernte keinen, respective sehr schwachen Vanillegeruch und dieser tritt erst beim Durchschneiden etwas deutlicher, doch mehr krautartig hervor. Den Pflanzern ist diese Thatsache wohlbekannt.“

Derselbe Gewährsmann machte mich auch auf eine in den „Plantes medicinales“ von Dujardin Beaumetz et Égasse (p. 749) vorkommende Stelle aufmerksam, welche lautet: „L'odeur de la vanille ne préexiste pas même dans le fruit mûr et ne se développe que sous l'influence de la fermentation.“

In ganz ähnlicher Weise äusserte sich brieflich der Tropenreisende Herr Prof. A. F. W. Schimper.

Ich benütze die Gelegenheit, um beiden Herren für Ihre gütigen Mittheilungen bestens zu danken.

Mikroskopisch nachweisbar waren:

1. Vanillin, in allen Zellen gelöst. In Krystallen nur an der Oberfläche der Frucht.
2. Balsam, vornehmlich in der Fruchtknotenhöhle, aber auch in allen Geweben.
3. Glykose in allen Theilen.
4. Kalkoxalat in der Epidermis und dem Grundgewebe.

Analyse der Vanillefrucht nach König:

Wasser	N-substanz	Flüchtiges ätherisches Oel	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche
28.39	3.71	0.62	10.89	8.09	26.24	17.43	4.63

Neben der echten Vanilla planifolia kommen im Handel die minderwerthigen Früchte der Vanilla Pompona Schiede unter den Namen Vanillon, Pompona oder La Guayra-Vanille und noch einige andere vor. Nach Hanausek l. c. p. 287 „ist die Pomponafrucht ca. 14 cm lang, bis auf die Endstücke in einer Länge von 10 cm gleichmässig 14 mm breit, 3—4 mm dick, stark längsfurchig, das Stielende knopfig, die Oberfläche schwarzbraun, fettglänzend, häufig mit ausgestreuten Samen bedeckt“.

Der Geruch des Vanillons erinnert nach Tiemann und Haarmann auffallend an Heliotrop und verdünnte Piperonallösungen. Doch konnte auch hier, wie genauere Untersuchungen ergeben haben, als riechendes Princip wieder der Hauptsache nach nur Vanillin constatirt werden. Der heliotropartige Geruch dürfte nach den beiden genannten Forschern durch kleine Mengen von dem Vanillin beigemengten Benzaldehyd bedingt sein. Dafür spricht auch die Erfahrung der Parfumeure: dieselben setzen nämlich bei der Bereitung von Heliotropessenzen den Vanillonauszügen etwas Bittermandelöl hinzu, um den Heliotropgeruch hervorstechender zu machen.

Die Frucht von Capsicum annuum L.
(Paprika.)

Die oft verschieden geformte und gefärbte, zumeist grellrothe Frucht stellt eine aufgeblasene, derbhäutige, lufterfüllte Beere dar, welche in Folge mangelhafter Ausbildung ihrer Scheidewände oben zumeist einfächerig, unten jedoch durch Vordringen der Scheidewände bis zur Längsachse der Frucht 2—4-fächerig wird (Fig. 12). Die Enden der Scheidewände tragen an den Placenten zahlreiche Samen. Als Untersuchungsmaterial dienten frische und trockene Früchte.

Der Querschnitt der frischen Fruchthaut lässt folgende 5 Schichten unterscheiden: 1. die äussere Epidermis, 2. einen collenchymatischen Kork, 3. ein grosszelliges Parenchym, 4. eine Reihe colossal entwickelter, viaductartig verlaufender Parenchymzellen und 5. die innere Epidermis.

1) Berliner Berichte 9, 1876, Ueber die Bestandtheile der natürlichen Vanille, S. 1290.

1. Die äussere Epidermis besteht aus dickwandigen tafelförmigen polygonalen Zellen, deren porös verdickte Wände von der Fläche (von oben) gesehen stellenweise ein perlschnurartiges Aussehen darbieten.

2. Der collenchymatische Kork liegt unmittelbar unter der Epidermis, wird bis zu sieben Zelllagen stark und setzt sich aus einem parenchymatischen Collenchym zusammen, dessen Wände gleich den Epidermiszellen gelblich gefärbt, nicht selten porös verdickt und hochgradig verkorkt sind. Ihre Wände färben sich mit Chlorzinkjod gelb bis braun, mit Jod und Schwefelsäure nicht blau. Sie sind in concentrirter Schwefelsäure unlöslich, unverholzt und geben die für verkorkte Wände charakteristische Kali-, Cerinsäure- und Chromsäure-Reaction [1]). Die Zahl der Zelllagen des coll. Korkes schwankt, wie denn überhaupt, der grossen Variabilität der Gattung Capsicum entsprechend, namentlich die quantitative Ausbildung der einzelnen Schichten der Fruchtschale variirt. Bei Capsicum annuum besteht der Kork je nach der Varietät aus 1—7 Zelllagen, bei einer kleinfrüchtigen Sorte des Cayennepfeffers vermisste ich ihn ganz.

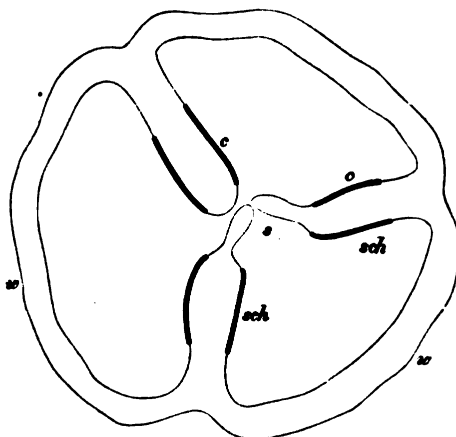


Fig. 12. Querschnitt durch die Frucht von Capsicum annuum, schematisch. Vergr. 2. *w* Fruchtwand. *sch* Fruchtscheidewand. *s* Samen. Die schwarzen dicken Striche *c* stellen den Sitz des Capsaïcins vor.

3. Das darunter liegende zartwandige Parenchym baut sich aus rundlich polygonalen Zellen auf, die sich von den darüber liegenden dadurch unterscheiden, dass sich ihre Wände mit Chlorzinkjod beinahe augenblicklich violett färben, mithin aus ziemlich reiner Cellulose bestehen. Hie und da treten hier zarte Gefässbündel auf.

4. An das Gewebe 4 schliesst sich eine Reihe von riesig grossen Parenchymzellen, die ich ihres Aussehens wegen kurz Viaductzellen nennen möchte. Sie strotzen von saurem Zellsaft, führen grosse Zellkerne, besitzen aus Cellulose bestehende, oft zierlich geschichtete Wände, werfen dieselben, sowie der Turgor z. B. in Folge der Verletzung durch das Messer sinkt, in Falten und collabiren beim Austrocknen der Frucht

---

1) Dieses interessante Gewebe wurde bisher seines Aussehens halber namentlich mit Rücksicht auf die Verdickung der Wand als Collenchym angesprochen. Vgl. T. F. Hanausek, l. c. S. 312, und ferner Moeller, Mikroskopie S. 245 und 251. Das Aussehen ist auch in der That collenchymatisch. Die Wände desselben aber sind — ein für Collenchym bisher nicht beobachteter Fall — stark verkorkt. In diesem subepidermalen Gewebe erscheinen demnach die wesentlichen Eigenschaften des Korkes und des Collenchyms vereint. Genaueres darüber findet man in einer kleinen Notiz von mir: „Collenchymatische Korke", Berichte der deutsch. bot. Gesellsch., 1889, S. 364.

schliesslich völlig. So kam es, dass man diese Zellen, obwohl sie in Folge ihrer Grösse im lebenden Zustande schon mit freiem Auge sichtbar sind und das eigenthümliche netzartige Gefüge der Innenseite der Fruchhaut bedingen, fast allgemein übersehen hat. Nur T. F. HANAUSEK[1]) beschreibt sie.

5. Die innere Epidermis baut sich aus zweierlei Zellen auf, nämlich aus ziemlich dickwandigen, stark verholzten und aus dünnwandigen, unverholzten. Die ersteren bilden von der Fläche gesehen über den grossen Viaductzellen unregelmässige, zumeist längliche Inseln, die aus den dazwischen liegenden, unverholzten Oberhautzellen am deutlichsten hervorleuchten, wenn man auf dieselben Phloroglucin und Salzsäure oder Anilinsulfat einwirken lässt. Die Inseln erscheinen dann rothviolett, bezw. gelb. Auch Methylgrün gibt überraschend schöne Bilder. Nach Einwirkung desselben und nachherigem Auswaschen im Wasser färben sich nur die verholzten Inseln grün.

Die verholzten Epidermiszellen sind seitlich reichlich und deutlich, an der Innenwand nur spärlich und hier kaum bemerkbar mit Poren versehen. Ihre Wände besitzen schwach welligen Contour.

Chemie der Frucht. Alle Zellen der Fruchthaut mit Ausnahme der verholzten Innenepidermiszellen, der Viaductzellen und vieler Elemente des Gefässbündels führen rothen Farbstoff, der bekanntlich der Frucht seine auffallende Farbe ertheilt.

In der lebenden reifen Frucht ist derselbe an zumeist spindel- oder halbmondförmige Farbstoffkörper (Chromatophoren) gebunden, die entweder schon beim Austrocknen der Frucht oder während der Präparation mit Wasser zerfliessen und hiebei den Farbstoff grösstentheils an ein in den Zellen in sehr wechselnden Mengen vorhandenes Fett abgeben. Dieses erscheint dann in rothen Tropfen — für Paprikapulver sehr charakteristisch — von verschiedener Grösse, bald, je nach der Varietät, spärlich, bald reichlich, bald fast die ganze Zelle ausfüllend, wie bei manchen kleinfrüchtigen Sorten von Cayennepfeffer.

Der Farbstoff ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und relativ sehr leicht in Terpentinöl und Olivenöl.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Farbstoff indigblau, ebenso verhalten sich natürlich die vom Farbstoff durchdrungenen Chromatophoren und Oeltropfen. Daher verliert Paprikapulver mit concentrirter Schwefelsäure behandelt augenblicklich seine rothe Farbe und im Mikroskope erscheinen dann zahlreiche blau und blaugrün gefärbte Tropfen, die eines der wichtigsten Erkennungszeichen für Paprika abgeben[2]).

Nach 2—3 Stunden nimmt das Präparat eine rothviolette bis purpurne Färbung an, die als RASPAIL'sche Reaction zu deuten ist. Das

1) l. c. S. 314.

2) Diese Reaction kann selbstverständlich bei der Untersuchung des Paprikapulvers unterm Mikroskop verwerthet werden. Finden sich beispielsweise in einem Paprikapulver rothe Klumpen vor, welche die Blaufärbung mit Schwefelsäure nicht geben, dann muss auf etwaige Verfälschungen (Ziegelmehl) geachtet werden. Dasselbe Verhalten gegenüber der concentrirten Schwefelsäure zeigt auch der rothe Farbstoff anderer Solaneenfrüchte, so der von Solanum pseudocapsicum,

Eiweiss der Zellen, namentlich das der Samen, gibt nämlich mit dem vorhandenen Zucker unter dem Einfluss der Schwefelsäure die bekannte rothe Färbung.

Concentrirte Salpetersäure führt den Farbstoff augenblicklich in einen blaugrünen Körper über, der aber offenbar in Folge weiterer Oxydation wieder sofort zerstört wird. Die Tropfen erscheinen dann mehr minder farblos.

Interessant ist, dass concentrirte Salzsäure den Farbstoff, nur solange er an Chromatophoren gebunden ist, indigblau färbt, den in abgestorbenen Farbkörpern oder in Oel gelösten Farbstoff aber nicht.

Mit Jodpräparaten (Chlorzinkjod, Chlorahydratjod) behandelt, färben sich die rothen Fetttropfen in Folge von Jodspeicherung schwärzlich grün.

Der Stärkegehalt ist so gering in der Fruchtschale, überhaupt in der ganzen reifen Frucht, dass er leicht übersehen werden kann. Nur vereinzelte Zellen des Parenchyms enthalten einen Haufen sehr kleiner Stärkekörner. Ihre Kleinheit gestattet sofort ihre Unterscheidung von anderen dem Paprikapulver beigemengten Stärkesorten, worauf übrigens schon MOELLER [1]) mit Recht aufmerksam macht.

Reducirender Zucker findet sich reichlich in dem Parenchym der Fruchtschale vor. Die letztere hat auch süsslichen Geschmack.

Gerbstoffe fehlen in der Paprikafrucht, desgleichen Krystalle von oxalsaurem Kalk.

Capsaïcin. Bekanntlich hat BUCHHEIM [2]) aus den Capsicumfrüchten eine dem Cardol ähnliche, braunrothe, flüssige, in Aether, Chloroform, Weingeist und Petroleumäther leicht lösliche Substanz gewonnen, welche er Capsicol nannte und für den scharf schmeckenden Stoff der Paprika erklärte.

Später gelang es THRESH [3]), aus dem Capsicol BUCHHEIM's einen krystallisirenden Körper, das Capsaïcin abzuscheiden, welcher in hohem Grade beissend schmeckt und welcher höchst wahrscheinlich als das wirksame Princip der Paprikafrucht zu betrachten ist. Nach FLÜCKIGER und BURI kommt demselben die Formel $C_9 H_{14} O_2$ zu.

Bis vor kurzem war man nun allgemein der Ansicht, dass das Capsaïcin in der ganzen Frucht vertheilt sei. Dies ist nun sicherlich nicht der Fall, denn A. MEYER [4]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass bei den grossen Früchten der in die deutsche Pharmakopöe aufgenommenen Culturform des Capsicum annuum L. weder die Fruchtschalen noch die Samen beissend schmecken, sondern nur die hellgelbrothen, dünnen Placenten und die daran vorkommenden Tröpfchen. „Nur, wenn die Samen mit den Placenten oder mit diesen aus den Placenten ausgetretenen Tröpfchen in Berührung kommen, nehmen auch sie den scharfen Geschmack an und übertragen denselben, wenn die Frucht geschüttelt wird, auch auf die Fruchtwand. Ich kann die Be-

---

S. Lycopersicum, Physalis Alkekengi, Lycium europaeum, ferner der Farbstoff fast aller gelber Blüthen (Compositen, Ranunculaceen) des Safrans und das gelb-orange-rothe Oel zahlreicher Pollenhäute.

1) l. c. S. 246.

2) HUSEMANN, HILGER, l. c. S. 1158.

3) Ebenda.

4) „Der Sitz der scharf schmeckenden Substanz im spanischen Pfeffer." Pharm. Zeitg., 1889, No. 16, S. 130.

obachtungen A. MEYER's vollends bestätigen, nur möchte ich, um Missverständnissen vorzubeugen, nicht sagen, die Placenten seien der Sitz des Capsaïcins, sondern ich würde sagen, die Fruchtscheidewände. Und zwar deshalb, weil man unter Placenten häufig den „Ort oder die Gewebsmasse, aus der Samenknospen im Fruchtknoten unmittelbar entspringen“ [1]), versteht. MEYER begreift aber unter Placenten offenbar die Fruchtscheidewände.

Mit Rücksicht auf die MEYER'sche Beobachtung habe ich die Scheidewände einer genaueren anatomischen Untersuchung unterzogen und gefunden, dass die Epidermis derselben stellenweise eine Art Drüsengewebe repräsentirt, welchen die Abscheidung des Capsaïcins vornehmlich zukömmt. Der Bau der Oberhaut an den Ansatzstellen der Scheidewände stimmt mit dem der Fruchthautinnenepidermis nahezu überein, besteht demnach aus verholzten und unverholzten Zellen. Gegen die Mitte und das Ende der nach Innen vorspringenden Scheidewände zu fehlen die sklerotischen, verholzten Zellen, und die Oberhaut lässt hier ausschliesslich unverholzte, relativ kleine, von der Fläche gesehen unregelmässig polygonale Zellen erkennen. Zwischen den beiden Epidermen der Scheidewände liegt ein von zahlreichen Luftintercellularen durchsetztes zartwandiges Parenchym.

Bringt man nun einen parallel zur Oberfläche der Scheidewand geführten Schnitt so auf den Objectträger, dass die Oberhaut nach oben zu liegen kommt, so gewahrt man besonders bei Präparation mit Kalilauge ziemlich grosse und unregelmässig begrenzte hellere Flecke von verschiedener Ausdehnung und regelloser Vertheilung, deren wahre Natur auf Querschnitten klar hervortritt. An solchen sieht man, dass die Cuticula an zahlreichen Stellen als zusammenhängendes Häutchen abgehoben und der Zwischenraum zwischen derselben und den Epidermiszellen mit fettem Oel ausgefüllt ist. Diese Zwischenflüssigkeit repräsentirt die von MEYER aufgefundenen beissend schmeckenden „Tröpfchen“. In Wahrheit haben wir es aber nicht mit Tröpfchen, sondern mit einem flüssigen Excret zu thun, dass nach Aussen von der Cuticula bedeckt wird.

Unter der abgehobenen Cuticula (Fig. 13 *c*), und zwar nur da, erscheinen die Epidermiszellen nach Art von Drüsenzellen (ähnlich so wie bei vielen Nectarien), senkrecht zur Oberfläche der Scheidewand in die Länge gestreckt, so zwar, dass sie etwa 3mal länger als breit sind (Fig. 13 *e*).

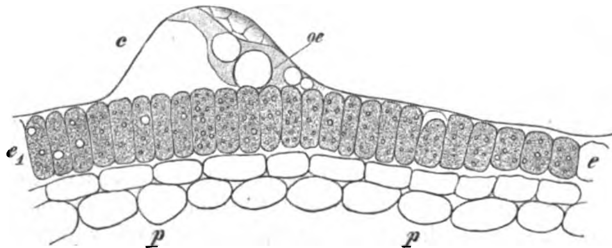


Fig. 13. Stück der Paprika-Fruchtscheidewand mit der Capsaïcin absondernden Epidermis im Querschnitt. *e* Gewöhnliche Epidermiszellen. e_1 Gestreckte, secernirende Epidermiszellen. *c* Abgehobene Cuticula. *oe* Fettes Oel mit Capsaïcin. *p* Parenchym. Vergr. 300.

1) K. GOEBEL, Grundzüge d. Systematik etc., Leipzig 1882, S. 417.

Ihr Inhalt besteht aus Plasma, Kern, gelbröthlichem Farbstoff und glänzenden kleinen Oeltröpfchen. In dem Maasse, als sich die Cuticula abhebt, sammelt sich zwischen dieser und den Drüsenzellen in dem nun entstehenden Hohlraum ein mit Kali leicht verseifbares Fett an, welches intensiv scharf schmeckt und das Capsaïcin zweifellos in grossen Mengen gelöst enthält. In kleinfrüchtigem, trockenem Cayennepfeffer fand ich manchmal die ganze Fettmasse zu einer farblosen, äusserst scharfschmeckenden krystallinischen Masse erstarrt, die sich schon dem freien Auge als schneeweisser Fleck kund gab. Mit conc. Kali behandelt werden die Krystalltrümmer sofort zu einer eisblumenartigen Seife.

Ob das Capsaïcin auch in den anderen nicht drüsenartigen Theilen der Scheidewandepidermis oder auch in dem darunterliegenden Parenchym (Fig. 13*p*) vorkommt, lässt sich, solange wir keine mikrochemischen Reactionen für Capsaïcin besitzen, nicht feststellen. Soviel aber ist sicher, dass die Drüsenflecke der Scheidewandepidermis den Hauptsitz des wirksamen Princips darstellen und dass die Fruchtwand davon frei ist (Fig. 12).

Der flache nierenförmige Same besteht aus der Samenschale, dem stielrunden, fast peripheren Embryo und dem Endosperm.

Die Samenschale wurde vor kurzem von T. F. Hanausek [1]) sehr genau und treffend beschrieben. Ihre Epidermis setzt sich aus grossen, wellig contourirten Sclerenchymzellen [2]) zusammen, die an ihrer Innenseite und an den Aussenwänden wulstig, beziehungsweise strebepfeilerartig verdickt sind. Die Zellen werden von einer ausserordentlich dünnen, kaum nachweisbaren Cuticula bedeckt, sodann folgt eine deutlich abgegrenzte Celluloseschicht und darauf eine im hohen Grade verholzte Verdickungsschichte. Holzstoffreagentien bringen die chemisch differenten und von einander scharf abgesetzten Wandschichten zu deutlicher Anschauung. Der Zellinhalt scheint zum Aufbau der dicken Haut ganz aufgebraucht worden zu sein.

Das Parenchym der Samenschale lässt zwei, seltener 4 Schichten weit- und englumiger verholzter Zellen in alternierender Lagerung erkennen, von welchen die letzteren oft bis zur Unkenntlichkeit tangential gepresst sind.

Endosperm und Embryo werden aus zartwandigen polygonalen Zellen gebildet, deren Wände auf Cellulose reagiren und deren Inhalt aus Plasma, Fett und Aleuron besteht.

Capsaïcin fehlt im Samen.

Safran.

Die Narben von Crocus sativus Smith (Iridee) liefern das im Haushalte und in der Medicin verwendete und unter dem Namen Safran bekannte Product. Die Cultur desselben wird im westlichen Asien seit uralter Zeit betrieben und war bereits den Römern bekannt [3]). Gegenwärtig baut man in grösserem Maassstabe Safran in Kaschmir, Persien, Südarabien, um Magnesia in Kleinasien, in Macedonien, Italien, Spanien

1) Berichte d. deutsch. bot. Gesellsch. VI (1888), S. 329.
2) Von Moeller als „Gekrösezellen" bezeichnet. l. c. S. 247.
3) A. de Candolle, l. c. S. 205.

und in kleineren Mengen in Frankreich, in der Schweiz und Niederösterreich [1]).

Innerhalb der im October erscheinenden violetten Blüthe sitzt auf dem Fruchtknoten ein langer, gelber Griffel mit drei trompetenartig erweiterten Narben von dunkelorangerother Farbe.

Das Narbengewebe besteht aus glatten, zarten und etwas in die Länge gestreckten Epidermiszellen, die in der Mitte eine kurze Papille tragen und aus ähnlich gestalteten Parenchymzellen. Dazwischen verlaufen einzelne Bündel von engen Schraubengefässen. Das Narbenende trägt am Randc zahlreiche, ziemlich grosse, einzellige Papillen.

Chemie. Der Safran verdankt seine Verwendung einem eigenthümlichen Farbstoff und einem ätherischen Oel. Er besitzt einen sehr charakteristischen bitteren, gewürzhaften Geschmack und einen durchdringenden, fast betäubenden Geruch.

R. Kayser [2]), dem wir wohl die genaueste chemische Untersuchung über Safran verdanken, hat folgende Bestandtheile aus demselben isolirt und näher untersucht.

1. Safranfarbstoff $C_{44}H_{70}O_{28}$ auch Crocin oder Polychroït genannt.
2. Picrocrocin $C_{38}H_{66}O_{17}$ oder Safranbitter.
3. Aetherisches Safranöl $C_{10}H_{16}$.

ad 1. Der reine Farbstoff stellt ein gelbes Pulver dar, welches sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether löst. Das Tinctionsvermögen des Crocin muss als ein ganz ausserordentliches bezeichnet werden, denn 1 Theil Safran färbt nach Hanausek 200000 Theile Wasser deutlich gelb. Concentrirte Schwefelsäure gibt eine tiefblaue Lösung, welche nach kurzer Zeit violett, kirschroth und dann braun wird. Salpetersäure färbt momentan gleichfalls blau, aber nur für einen Augenblick, dann wird die Lösung sofort braun. Salzsäure löst den Farbstoff mit gelber Farbe. Er zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Crocetin und Zucker [3]), ist somit als ein Glykosid aufzufassen.

ad 2. Der von Kayser entdeckte Bitterstoff, das Picrocrocin oder Safranbitter wird gewonnen, indem man getrockneten Safran im Extractionsapparate längere Zeit mit Aether behandelt. Es treten dann prismatische Krystalle von Picrocrocin auf, welche in reinem Zustande farblos sind und einen bitteren Geschmack besitzen. Ebenso wie das Crocin muss auch das Safranbitter als Glykosid gedeutet werden, da es beim Erwärmen mit Bleiessig, Kalk- oder Barytwasser in Zucker und in ein mit dem in der Narbe vorkommenden ätherischen Safranöl identisches Oel zerfällt.

---

1) Vogl (l. c. S. 94), Wiesner (l. c. S. 706), über Anbau und Ernte vergl. besonders Hanausek (l. c. S. 271), über die Anatomie Moeller, Mikroskopie (l. c. S. 58).

2) Ueber im Safran vorhandene Substanzen. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., XVII, 2228 (1884).

3) Kayser sieht darin eine besondere Zuckerart (Crocose), während Fischer die Hauptmasse derselben für Dextrose erklärt (Berliner Berichte, Bd. XXI, S. 988).

ad 3. Das ätherische Safranöl gehört in die Gruppe der Terpene, ist gelblich, dünnflüssig, riecht intensiv nach Safran und nimmt reichlich Sauerstoff auf.

Das Crocin findet sich bei der käuflichen Waare in allen Elementen vor, sowohl im Zellinhalt als in der Wand. In der lebenden [1]) Narbe fehlt der Farbstoff nur in den Schraubengefässen. Bei Untersuchung frischer Narben sieht man, dass der Farbstoff im Zellsaft aufgelöst vorkömmt und denselben gleichmässig orange tingirt. Es macht zwar oft den Eindruck, als ob auch das Plasma gefärbt wäre, allein an dünnen, namentlich etwas gequetschten Schnitten erweisen sich Plasma, wo es in etwas dickerer Schichte vorliegt, und Kern farblos. Nach dem Absterben der Narbe hört diese räumliche Sonderung des Farbstoffs in der Zelle auf und dieser tritt dann in's Plasma und in die Wand ein. In vielen Safrannarben finden sich zahlreiche Zellen mit braunrothem körnigen Inhalt vor, welcher in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol aber löslich ist. Diese Zellen fallen ihrer dunklen Farbe wegen schon mit der Loupe auf.

Die oben für das Crocin erwähnte Blaufärbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure lässt sich auch leicht mikroskopisch demonstriren [2]).

Narben, welche längere Zeit im Wasser lagen und den grössten Theil des Farbstoffs abgegeben, lassen in den Zellen kleine farblose Tröpfchen erkennen. Ob dieselben aus dem ätherischen Safranöl bestehen, lässt sich mit Sicherheit nicht nachweisen, doch erscheint mir dies wahrscheinlich.

Meine Bemühungen, das Safranbitter innerhalb der Zellen aufzufinden, blieben erfolglos.

Z u c k e r liess sich in den Narben mit Hilfe FEHLING's Lösung leicht und reichlich nachweisen.

S t ä r k e, G e r b s t o f f e und K a l k o x a l a t k r y s t a l l e fehlen der Safrannarbe ganz.

Analyse des Safrans nach KÖNIG:

Wasser	Stickstoff-substanz	Flüchtiges ätherisches Oel	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche
16.07	11.74	0.61	3.22	15.36	44.36	4.37	4.37

---

1) Frische Narben standen mir zwar nur von Crocus vernus zur Verfügung, allein ich zweifle nicht, dass das Gesagte auch für Cr. sativus gilt.

2) Dass diese Reaction nicht eine dem Crocin ausschliesslich zukommende, sondern eine den meisten gelben Farbstoffen der Blüthen eigenthümliche sei, wurde bereits auf S. 52 erwähnt.

Mit Rücksicht auf die Verfälschungen des Safrans mit den Blüthen des Safflors möge hier hervorgehoben werden, dass die letzteren mit Schwefelsäure sich nicht blau färben. Ueberhaupt deuten alle jene Elemente im käuflichen Safranpulver, welche die Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure vermissen lassen, auf eine fremde Beimengung. Doch darf aus der Blaufärbung noch nicht auf Echtheit geschlossen werden.

Die Zimmtrinden.

Gegenwärtig trifft man gewöhnlich drei Zimmtsorten im Handel.

1. Ceylonzimmt oder Canehl von Cinnamomum zeylanicum Breyne abstammend. Die aussen hellbraunen, innen rothbraunen Rindenröhren werden zu mehreren (7—10) in einander geschachtelt, sind beiderseits doppelt in Form eines 6ↄ gerollt, leicht brüchig und nicht über $^1/_2$ mm dick.

2. Der gemeine oder chinesische Zimmt, auch Zimmtcassia genannt, stammt von Cinnamomum Cassia Blume, ist aussen hellbraun oder grau, innen dunkelbraun und erreicht eine Dicke von 2 mm.

3. Der Malabar- oder Holzzimmt, dem chinesischen Zimmt äusserlich ähnlich, stammt von mehreren Cinnamomum-Arten, repräsentirt daher ein Gemisch von mehreren Zimmtrinden.

Da der chinesische Zimmt wohl heute die allgemeinste Anwendung findet, so wollen wir an diesem die histochemischen Verhältnisse feststellen.

Bau und Chemie der chinesischen Zimmtrinde.

Die im Handel vorkommende Rinde stellt in der Regel einfach gerollte Röhren von $^1|_2$—2 cm Durchmesser dar.

Der Querschnitt zeigt die Rinde nach aussen stellenweise noch von aus tafelförmigen Zellen bestehenden Korkschichten bedeckt. Auf diese folgt ein Stärkeparenchym, in welchem neben Steinzellen (Fig. 14*s*) zweierlei Secretbehälter eingebettet sind: Schleimzellen und Weichharzzellen (Fig. 14*oe* und *sch*). Nun kommt eine tangential verlaufende, von Parenchym öfters unterbrochene Zone von Steinzellen und stark verdickten Fasern (Fig. 14*sz*). Die Steinzellen sind durch ihre einseitige, nämlich an der Innenseite stark ausgebildete Verdickung besonders ausgezeichnet.

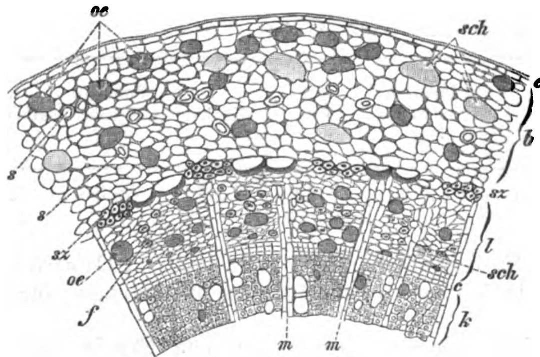


Fig. 14. Stück eines Querschnittes durch einen einjährigen Stengel der Zimmtcassie. Etwas schematisch. *e* Epidermis. *b* Rindenparenchym mit vereinzelten Sclerenchymzellen *s*. *sz* Sclerenchymzone (Bast- und Steinzellen). *l* Bast mit vereinzelten Bastfasern *f*. *c* Cambium. *h* Holz. *m* Markstrahlen. Die dunkel schraffirten Punkte *oe* bedeuten Oelzellen (Weichharzzellen), die hellschraffirten *sch* Schleimzellen.

An diese Sklerenchymschichte schliesst sich die Innenrinde an. Sie besteht aus Stärkeparenchym, zerstreuten Bastzellen (Fig. 14*f*), Schleim-

und Weichharzzellen und nach innen zu aus den schmalen, an der Basis 2—3 Zelllagen breiten Markstrahlen (Fig. 14*m*) und den dazwischen liegenden Baststrahlen. Letztere setzen sich vorzugsweise aus Bastparenchym, Siebröhren, Bastzellen und zahlreichen Weichharzzellen mit vereinzelten Schleimzellen zusammen.

Bevor ich auf den wesentlichen Bestandtheil der Zimmtrinde, auf das Zimmtöl eingehe, sei hier einer bisher noch nicht beobachteten und sehr auffallenden Eigenthümlichkeit derselben gedacht. Alle drei genannten Zimmtrinden färben sich nämlich bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure[1]) intensiv blutroth[2]). An dünnen Schnitten sieht man im Mikroskop, dass sich namentlich der Inhalt des Rindenparenchyms und der Markstrahlzellen stark färbt, mitunter auch der der Steinzellen und Bastzellen. Der Inhalt der Schleim- und Harzbehälter bleibt ungefärbt.

Bei der Untersuchung an lebenden Zweigen lässt sich leicht constatiren, dass der fragliche, mit Salzsäure eine rothe Verbindung liefernde Körper vorzugsweise in der Rinde seinen Sitz hat, weniger im Holz. Hier sind es namentlich die gegen das Cambium vorspringenden Enden der Markstrahlen, welche sich röthen. Die Zimmtblüthen zeigen und zwar in sehr intensiver Weise dieselbe Reaction. Der weisse Zimmt (Canella alba Murr.) jedoch nicht.

Der die Reaction bedingende Körper lässt sich leicht mit Wasser, etwas schwerer mit Alkohol extrahiren. Die betreffenden Auszüge geben mit concentrirter Salzsäure nach einiger Zeit eine blutrothe Fällung.

Die Rothfärbung wird nicht etwa durch das Zimmtöl bedingt, denn reines Zimmtöl färbt sich mit concentrirter Salzsäure braunroth. Welcher Körper die Rothfärbung verursacht, bleibt daher zu untersuchen.

Zimmtöl[3]). Der charakteristische Geruch und Geschmack der Zimmtrinde wird bekanntlich allgemein auf die Anwesenheit von Zimmtöl in derselben zurückgeführt.

Das Zimmtöl ist wie die meisten ätherischen Oele kein chemisches Individuum. Es besteht aus einem Gemisch von Zimmtaldehyd und einem Kohlenwasserstoff. Das Oel hat gelbliche oder bräunliche Farbe, angenehmen, aromatischen Geruch und süsslich brennenden Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 225°. Bei längerem Stehen an der Luft liefert es Zimmtsäure und harzige Producte. Der Hauptbestandtheil des Zimmtöls — das Zimmtaldehyd C_9H_8O stellt ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack dar, welches sich in Weingeist und Aether leicht, in Wasser aber nur zu geringem Theile löst.

In welchen Elementen der Rinde das Zimmtöl seinen Sitz hat, ob

---

1) Mit Schwefelsäure bräunlichroth, sehr dünne Schnitte schön carminroth.

2) Die Membran der Stein- und Bastzellen färbt sich bei längerer Einwirkung von Salzsäure violett. Diese Reaction ist als Liquinreaction zu deuten und beruht offenbar auf der Anwesenheit kleiner Phloroglucinmengen oder verwandter Körper. Daher nehmen im echten Zimmtpulver alle, zumal die etwas grösseren Gewebefragmente, die Rothfärbung nach Zusatz von concentrirter Salzsäure an. Ungefärbte Theile deuten auf Verfälschung mit Brotrinde, Oelsamenkuchen, Baumrinde, Mandelschalen u. s. w. hin.

3) Husemann und Hilger, l. c. S. 544.

dasselbe auf bestimmte Zellen beschränkt ist oder ob dasselbe die Rinde gleichmässig durchtränkt, hat bisher Niemand eruiert. Ueber diesen Punkt wurden ganz verschiedene Vermuthungen geäussert[1]). Die käufliche Rinde weist bei mikroskopischer Betrachtung gewöhnlich nirgends Tropfen ätherischen Oels auf, weshalb man auf eine gleichmässige Durchtränkung der Rinde schloss[2]). Bezüglich der lebenden Rinde liegen keine Untersuchungen vor.

Im Grazer botanischen Garten wird Cinnamonum aromaticum Nees v. E. (Cinnam. Cassia Bl.) in mehreren Exemplaren cultivirt. Ich suchte daher die Frage durch Untersuchung frischer Zweige zu entscheiden.

Die lebende Rinde. Mustert man Quer- und Längsschnitte durch einen etwa 2jährigen Zweig, so bemerkt man in der Rinde die bereits erwähnten Schleimzellen und überdies sowohl in der Aussen- als in der Innenrinde etwas in die Länge gestreckte Zellen, die mit einer stark lichtbrechenden Substanz von öligem Aussehen entweder ganz oder von eiförmig ausgebauchten grossen Tropfen erfüllt sind[3]) (Fig. 15 *A* u. *B*). Die Substanz ist entweder ganz farblos oder etwas

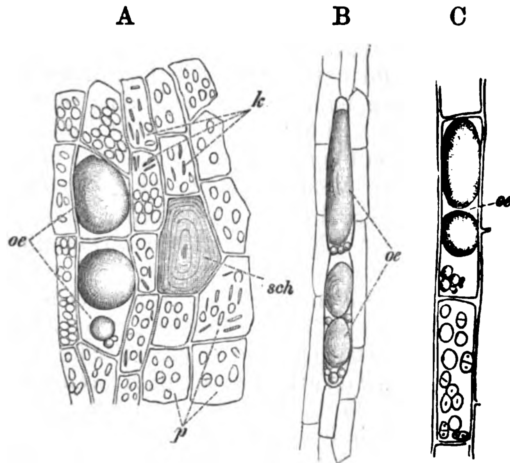


Fig. 15. A Rindenparenchymstück aus demselben Querschnitt wie bei Fig. 14. *oe* Oelzellen. *sch* Schleimzelle. *p* Parenchymzellen mit Chlorophyllstärkekörnern und Kalkoxalatkryställchen *k*.

B 2 Oelzellen aus dem Phloem (Bast) im Längsschnitt, umgeben von Bastparenchym.

C Parenchymatische Oelzelle aus dem Holz (Längsschnitt) mit angrenzenden, von Stärke erfüllten Holzparenchymzellen. Vergr. 300.

gelblich. Sie lässt sich mit Alkalien nicht verseifen, reagiert weder auf Gummi noch auf Gerbstoff oder Eiweiss. Die Löslichkeit in Weingeist und Aether, das Aussehen und sonstige Verhalten sprechen für äthe-

1) Vogel, l. c. S. 119; Moeller, Mikroskopie, l. c. S. 345, und Schimper, l. c. S. 108.

2) Oudemans, Pharmakognosie, S. 213, citirt nach Moeller, l. c. S. 345.

3) Dieselben Behälter treten, häufig den Markstrahlen oder Gefässen angelagert, auch im Holze (Fig. 15 C) auf, und so erklärt es sich,

risches Oel. Mit Rücksicht darauf, dass die frische Zimmtrinde denselben Geruch und Geschmack aufweist wie die käufliche, ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass das ätherische Oel der Secretbehälter Zimmtöl oder ein demselben sehr nahestehendes Oel ist. Im Wesentlichen stimmen Zimmtöl und Oel der frischen Rinde, soweit eben die mikrochemische Untersuchung ein Urtheil gestattet, überein. Ein Unterschied besteht aber insoferne, als das ätherische Oel der Secretbehälter sich in Aether sehr langsam (nach Stunden) löst, während Zimmtöl von Aether rasch aufgenommen wird. Auch erstarren die Tropfen der Rinde bei Behandlung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumbisulfit nicht zu einem Krystallbrei, wie dies bei Zimmtöl der Fall ist. Das Oel dürfte daher die wesentlichen Eigenschaften, namentlich den charakteristischen Geruch und Geschmack des Zimmtöls besitzen, in der Zusammensetzung aber davon noch abweichen. Mehrere Umstände deuten darauf hin, dass das Oel schon in der frischen Rinde allmähliche Veränderungen erleidet. Ich erwähne, dass die Tropfen nicht immer farblos sind, sondern nicht selten gelblich erscheinen. Ich habe ferner gefunden, dass Zimmtöl mit concentrirter wässeriger Anilinsulfatlösung zusammengebracht zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Die Tropfen der Rinde färben sich, ohne Krystalle zu bilden, gleichfalls mit schwefelsaurem Anilin gelb, aber in sehr verschiedenem Grade. Manche bleiben ganz ungefärbt, manche färben sich sehr intensiv. Zwischen diesen beiden Extremen findet man alle Uebergänge, wohl ein Beweis für die ungleiche Zusammensetzung des Oels. Für die successive Umwandlung des ätherischen Oels liefert aber der Inhalt in den Secretbehältern der käuflichen Rinde den besten Beleg. Denn diese weisen in der Regel keine Tropfen mehr auf, sondern an Stelle derselben einen Klumpen Harz. Sowie bei den Nadelhölzern aus dem Terpentinöl erst nach und nach durch Sauerstoffaufnahme Harz entsteht, so auch hier. Dass das Zimmtöl in der Rinde verharzt, darf nicht auffallen, da dasselbe nach den Untersuchungen von Mulder [1]) ausserhalb der Pflanze ebenfalls harzige Producte liefert. Ein Theil des Oels bleibt, die Harzmasse durchtränkend, noch erhalten und dieser liefert offenbar bei der Destillation der Rinden das Zimmtöl. Fassen wir die obigen Beobachtungen kurz zusammen, so lässt sich über das Auftreten des ätherischen Oels in der Zimmtrinde folgendes aussagen: In der frischen Rinde treten zweierlei Secretzellen auf: Schleimzellen und Oelzellen. Die ersteren enthalten einen oft geschichteten, farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen, dagegen in Kalilauge löslichen Schleim, mitunter durchsetzt von winzigen Kalkoxalat-Kryställchen, die letzteren dagegen führen ätherisches Oel, welches dem Zimmtöl wohl sehr nahe steht, theilweise aber noch

---

dass auch das Holz der Zweige Zimmtgeruch besitzt. Oel- und Schleimschläuche wurden übrigens bereits von v. Höhnel („Anat. Untersuchungen über einige Secretionsorgane der Pflanzen". Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. LXXXIV, 1881, S. 32 des Sep.-Abdr.) bei manchen Laurineen hölzern gefunden, bei den von ihm untersuchten Cinnamomumarten (C. dulce, C. Reinwarti) aber vermisst.

1) Untersuchungen über das Cassienöl und Zimmtöl. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXIV, S. 147.

von demselben abweicht. Allmählich erleidet das Oel zum geringeren Theil schon in der lebenden Rinde, zum grösserem Theil erst nach der Ernte eine Verharzung, so zwar, dass man in der käuflichen Rinde in den früheren Oelbehältern gewöhnlich direct kein Oel, sondern nur einen Klumpen farblosen oder gelblichen Harzes vorfindet, der offenbar von Zimmtöl durchdrungen ist. Dieses kömmt nicht selten bei der Präparation in Kalilauge in Tropfen zum Vorschein. Ich nenne daher diese Secretzellen Weichharzzellen. Sie repräsentiren den Bildungsherd und das Hauptreservoir des Zimmtöls. Ob aus demselben das Oel auch in die Umgebung filtrirt, lässt sich nicht constatiren, wenn dem aber so wäre, so dürfte es sich nur um kleine Quantitäten handeln. Das Harz löst sich rasch in Aether, langsam und nur theilweise in Weingeist. Mit Anilinsulfat färbt es sich schön gelb im Gegensatz zu den Schleimzellen, welche farblos bleiben.

Beim Ceylon-Zimmt [1]) verhält sich die Sache wesentlich ebenso, auch hier finden sich zweierlei Secretzellen vor: Schleimzellen und Weichharz- oder Balsamzellen. Doch besteht insoferne ein Unterschied, als die Verharzung des Zimmtöls in der todten Rinde viel weniger Platz greift, ja häufig so wenig, dass die betreffenden Behälter mit relativ leicht beweglichem Zimmtöl erfüllt sind.

Stärke. Die Parenchymzellen der Rinde (inclusive Bastparenchym) und mitunter auch die Sclerenchymzellen führen reichlich einfache oder (2—4fach) zusammengesetzte Stärkekörner. Ihre Grösse schwankt in der Regel zwischen 0.009—0.02 mm. Ceylonzimmt besitzt bedeutend kleinere Körner (Vogl).

Gerbstoff. Die Rinde enthält viel eisengrünenden Gerbstoff, besonders in den Membranen und dem braunen Inhalt der Parenchymzellen, weniger in den Sclerenchymzellen. Die Membranen dieser sowie der Bastzellen sind gerbstofffrei, worauf bereits Moeller [2]) aufmerksam macht. Dem Zellinhalt der Secretbehälter fehlt gleichfalls der Gerbstoff. Ceylonzimmt verhält sich bezüglich des Gerbstoffes wesentlich ebenso.

Glykose. Der Zellinhalt der Parenchymzellen reducirt bei beiden Zimmtrinden rasch die Fehling'sche Lösung.

Kalkoxalat. In zahlreichen Zellen des Rinden-Bastparenchyms und der Markstrahlen bemerkt man in Menge winzige Prismen von Kalkoxalat. Hie und da fand ich sie auch in den Schleimzellen.

---

1) Der Ceylonzimmt repräsentirt, wie bereits Vogl und Wiesner hervorheben, fast nur Innenrinde. Aeusserlich wird die Rinde von der Sclerenchymzone begrenzt, aus welcher die Bastfaserbündel etwas hervorragen, wodurch die Rinde ein längsstreifiges Aussehen erhält. Der Sclerenchymring ist vollkommen geschlossen und besteht aus grösseren Elementen als bei der Zimmtcassie.

2) l. c. S. 346.

Analyse des Zimmts nach König:

Wasser	Stickstoff-substanz	Flüchtiges äther. Oel	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche
14.28	3.62	1.15	2.24	—	52.58	23.65	2.48

Im Anschlusse daran seien noch folgende Angaben Hanausek's [1]) mitgetheilt: „Das ätherische Zimmtcassienöl ist in einer Menge von 1.89—1.93 % (nach Heraeus 2.2 %) in der Rinde enthalten; ausserdem lassen sich 8—12 % Harz, 4 % Amylum, 8.5 % Schleim gewinnen. Ueber die Menge der Asche sind die Angaben sehr verschieden.“ Sie schwanken zwischen 1—7 %. Auffallend ist der grosse Mangangehalt, derselbe soll nach Hehner beim chinesischen Zimmt 5.11 % (Manganoxyduloxyd) betragen.

1) Nahrungsmittel, l. c. S. 251.

Namen- und Sachregister.

Die beigefügten Nummern beziehen sich auf die Seiten.

Druckfehlerberichtigung.

Seite 3, in der Anmerkung 3 lies statt „Wien 1872“ — „Berlin 1886“.
„ 4, Zeile 5 von unten lies statt „Parenchym“ — „Gewebe“.
„ 11, Zeile 18 von oben lies statt „gleich schweres“ — „nussgrosses“.
„ 17, Zeile 4 und 5 von unten lies statt „salpetersaures“ — „salpetrigsaures“.
„ 24, letzte Zeile lies statt „Hefte II“ — „Heft II, S. 218“.
„ 30, Zeile 30 von oben lies statt „darumliegende“ — „darunterliegende“.
„ 30, Zeile 3 von unten lies statt „Die Angabe“ — „Der Angabe“.

Frommannsche Buchdruckerei (Hermann Pohle) in Jena. — 792

Frommannsche Buchdruckerei (Hermann Pohle) in Jena. — 792



